

**Untersuchungen über  
die Austauschbarkeit des Phosphors  
durch Chrom, Selen, Molybdän,  
Wolfram und Titan im Apatitgitter**

**Friedrich Pascher**



Untersuchungen über die Austauschbarkeit des  
Phosphors durch Chrom, Selen, Molybdän, Wolfram  
und Titan im Apatitgitter

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Ludwig-Maximilians-Universität

zu

München

vorgelegt

von

Friedrich P a s c h e r

aus

München

---

Oktober 1959



5349/60

Berichterstatter: Prof.Dr.Dr.h.c. G.-M. S c h w a b

Tag der mündlichen Prüfung: 27.Januar 1960

Meinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Prof.Dr.Dr.h.c. G.-M. S c h w a b

möchte ich meinen aufrichtigen Dank für wertvolle Hinweise und Anregungen bei der Durchführung dieser Arbeit aussprechen.

Herrn Prof.Dr. E. K r a u t z danke ich dafür, daß ich die vorliegende Arbeit in der OSRAM-Studiengesellschaft in Augsburg durchführen konnte, sowie für die tatkräftige und wohlwollende Förderung dieser Arbeit.

Herrn Prof.Dr. A. S c h l e e d e und Frau Dr. Schleede-Glassner schulde ich Dank für Hinweise auf mineralogischem Gebiet und für die Aufnahme der Röntgendiagramme.

Herrn Dr. R u f f l e r und Herrn Dr. D a n n e i l habe ich für viele wertvolle Diskussionen während der Durchführung dieser Arbeit zu danken.

Digitized by the Internet Archive  
in 2026

## Inhaltsverzeichnis

|                                                                                                                                     | Seite |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| A. Einleitung .....                                                                                                                 | 1     |
| B. Allgemeiner Teil .....                                                                                                           | 2     |
| I. Natürliche Apatite .....                                                                                                         | 2     |
| II. Künstliche Apatite .....                                                                                                        | 3     |
| III. Die Apatitstruktur .....                                                                                                       | 5     |
| IV. Kristallchemische Betrachtungen .....                                                                                           | 8     |
| 1. Ionenradien der Bestandteile und Polari-<br>sation .....                                                                         | 8     |
| 2. Wertigkeitsausgleich .....                                                                                                       | 10    |
| C. Spezieller Teil .....                                                                                                            | 12    |
| I. Ziel der vorliegenden Arbeit .....                                                                                               | 12    |
| II. Experimentelles .....                                                                                                           | 12    |
| 1. Ausgangsmaterialien .....                                                                                                        | 12    |
| 2. Darstellungsmethode .....                                                                                                        | 14    |
| 3. Strukturanalyse .....                                                                                                            | 15    |
| 4. Remissionskurven .....                                                                                                           | 16    |
| III. Auswertung der Röntgendiagramme .....                                                                                          | 17    |
| IV. Hergestellte Präparate, deren Beschreibung<br>und Analyse mit Hilfe von Remissionskurven<br>und Debye-Scherrer-Diagrammen ..... | 20    |
| 1. Verbindungen mit Chromat .....                                                                                                   | 26    |
| a) Wertigkeitsausgleich durch einwertige<br>Metallionen .....                                                                       | 26    |
| b) Wertigkeitsausgleich durch 4-wertige<br>Kationen 1.Art .....                                                                     | 42    |
| c) Chemische Analyse .....                                                                                                          | 50    |
| 2. Verbindungen mit Selenat .....                                                                                                   | 51    |
| a) Wertigkeitsausgleich durch einwertige<br>Metallionen .....                                                                       | 52    |
| b) Wertigkeitsausgleich durch 4-wertige<br>Kationen 1.Art .....                                                                     | 62    |

|                                                            |    |
|------------------------------------------------------------|----|
| 3. Verbindungen mit $\text{MoO}_3$ und $\text{WO}_3$ ..... | 77 |
| 4. Verbindungen mit $\text{TiO}_2$ .....                   | 81 |
| D. Zusammenfassung der Ergebnisse und Folgerungen ..       | 82 |
| E. Literatur .....                                         | 85 |

### A. Einleitung

Das hexagonale Kristallgitter des natürlichen Phosphatminerals Apatit  $3 \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Ca}(\text{F}, \text{Cl})_2$  - im weiteren Verlauf der Arbeit meist durch die Summenformel  $\text{Ca}_{10}\text{P}_6\text{O}_{24}(\text{F}, \text{Cl})_2$  dargestellt - ist überaus stabil und seine Bausteine - sowohl die Metallionen und Kationen erster Art, als auch die Anionen - sind innerhalb weiter Grenzen isomorph austauschbar. So finden sich in der Natur noch zahlreiche andere Mineralien, die im Apatitgitter kristallisieren. Ja selbst im tierischen Organismus treten Carbonat-Apatit  $\text{Ca}_{10}\text{P}_6\text{O}_{24} \cdot \text{HCO}_3 \cdot \text{OH}$  und Hydroxylapatit  $\text{Ca}_{10}\text{P}_6\text{O}_{24}(\text{OH})_2$  als Bestandteile der Schalen von Krebsen und Muscheln, sowie der Haare, Klauen, Zähne und vor allem der Knochen der Wirbeltiere auf.

Darüber hinaus gelang es, nachdem das Kristallgitter des Apatits erst einmal errechnet und genau bestimmt war, in den Laboratorien noch viele Substanzen zu synthetisieren, die ebenfalls dieser Apatitgruppe angehören. Besonders vorangetrieben wurden derartige Syntheseveruche, als man feststellte, daß der Apatitstruktur insbesondere in der Leuchtstoffchemie und Leuchtstoffphysik große Bedeutung zukommt. Als Beispiel sei die Gruppe der Halophosphate angeführt. Hierbei handelt es sich um Produkte, die zumeist in apatitartigen Gittern kristallisieren und auch als technische Luminophore Verwendung finden.

## B. Allgemeiner Teil

### I. Natürliche Apatite

Der Apatit ist das wichtigste Phosphatmineral. Dieses Mineral mit der chemischen Grundzusammensetzung  $\text{Ca}_{10}\text{P}_6\text{O}_{24}\text{F}_2$  kristallisiert hexagonal. Die chemischen Analysen der natürlichen Apatit-Mineralien ergeben, daß in der obigen Formel sowohl Ca und P, als auch F durch andere Elemente isomorph substituiert werden können. So kommt beispielsweise zusammen mit dem Fluorapatit der Chlorapatit vor, in dem  $\text{F}^-$  ganz oder teilweise durch  $\text{Cl}^-$  ersetzt ist. Fluor kann aber auch durch  $\text{OH}^-$  vertreten werden - Hydroxylapatit<sup>1)</sup> findet sich ebenfalls als natürliches Mineral, aber auch zusammen mit Carbonatapatit ( $\text{Ca}_{10}\text{P}_6\text{O}_{24} \cdot \text{HCO}_3 \cdot \text{OH}$ ), im tierischen Organismus.

Weiterhin kristallisieren im Apatitgitter:

Pyromorphit:  $\text{Pb}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$

Mimetesit:  $\text{Pb}_{10}(\text{AsO}_4)_6\text{Cl}_2$

Vanadinit:  $\text{Pb}_{10}(\text{VO}_4)_6\text{Cl}_2$

Wilkeit: P zum Teil durch Si und S ersetzt<sup>2)</sup>

Britholit:  $\text{Ca}_4\text{Ce}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{F}_2$ <sup>3)</sup>

Ellestadit:  $\text{Ca}_{10}\text{Si}_3\text{S}_3\text{O}_{24}\text{F}_2$ <sup>4)</sup>

Abukumalit:  $\text{Ca}_4\text{Y}_6(\text{SiO}_4)_6\text{F}_2$ <sup>5)</sup>

Bellit:  $(\text{Pb}, \text{Ag})_{10}(\text{CrO}_4, \text{AsO}_4, \text{SiO}_4)_6\text{Cl}_2$ <sup>6)</sup>

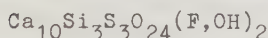
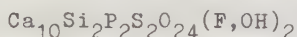
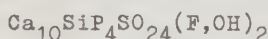
Frankolit, Dahllit, Fermorit, Manganapatit, Dehrnit, Lewistonit, Merrillit und Svabit<sup>4)</sup>

## II. Künstliche Apatite

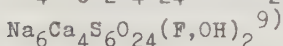
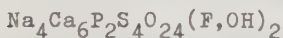
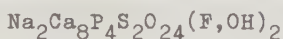
Nachdem es 1930 gelungen war, die Apatitstruktur aufzuklären (siehe weiter unten), begannen zahlreiche Forscher - Chemiker, Mineralogen und Glastechniker - künstliche Apatite in den Laboratorien darzustellen. Man versuchte, andere Ionen in das Kristallgitter einzubauen und hatte damit auch Erfolg. Im folgenden sollen einige derartige in der Literatur beschriebene Verbindungen aufgeführt werden:

Von Klement und Dihn<sup>7)</sup>:

P wird zum Teil oder ganz durch Si und S ersetzt, z.B.:



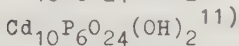
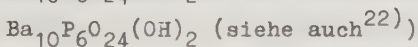
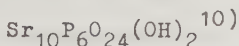
Na-Ca-Sulfatapatite, wie



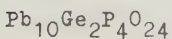
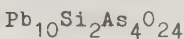
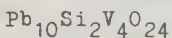
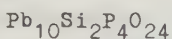
Ca-Mg-Apatite<sup>8)</sup>

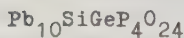
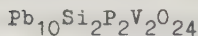
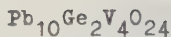


Von Klement und anderen Mitarbeitern<sup>10) 11) 12) 13) 14)</sup>



Wondratschek und Merker beschreiben folgende Verbindungen<sup>15)16)</sup>:





Allgemeine Formel:  $\text{Pb}_4\text{A}(\text{YO}_4)_3$ :

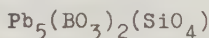
wobei A = Na, K, Rb, Cs, Tl.

Y = P, As, V.

Nach D.B.P. 809832<sup>17)</sup>



Von Moore und Eitel<sup>18)</sup>:



Von Trömel und Eitel<sup>5)</sup>:



Schließlich stellte Romo dar<sup>19)</sup>:

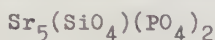
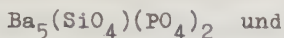


Schleede<sup>20)</sup> zeigt uns, wie der Apatit als stabilstes Phosphat bei der Hydrolyse von Di-, Tri- und Tetra-Calcium-Phosphat entsteht und gibt in der gleichen Arbeit ein Verfahren zur Reindarstellung von Hydroxylapatit an.

Es sei auch darauf hingewiesen, daß nach einer Methode von Trömel<sup>21)</sup> Fluorapatit durch Überleiten von Wasserdampf vollkommen in Hydroxylapatit umgewandelt wird.

Schließlich diskutierten Paetsch und Dietzel<sup>22)</sup> die Verhältnisse der isomorphen Vertretbarkeit vom Standpunkt der Dietzel'schen Feldstärkentheorie<sup>23)</sup> und kommen zu dem Schluß,

daß auch die Existenz der Verbindungen



zu erwarten sei.

### III. Die Apatitstruktur<sup>24) 25) 26)</sup>

In den vorangegangenen Abschnitten haben wir versucht, die Vielfalt an natürlichen und synthetischen Substanzen, die im Apatitgitter kristallisieren, aufzuzeigen, wie sie durch die isomorphe Vertretbarkeit der Bausteine und die gekoppelte Diadochie - gleichzeitige Vertretung zweiwertiger Kationen X und mehrwertiger Kationen Z in der kristallchemischen Grundformel  $\text{X}_5(\text{ZO}_4)_3(\text{N})$ , wobei die Elektroneutralität des Ganzen gewahrt bleibt - hervorgerufen wird. Die komplizierte Struktur des Apatits  $\text{Ca}_{10}\text{P}_6\text{O}_{24}\text{F}_2$  wurde von Naráy-Szabó und Mehmel unabhängig voneinander bestimmt.

Im folgenden soll das Wesentliche über diese Struktur kurz zusammengefaßt werden:

Aus Drehkristallaufnahmen ergab sich hexagonale Symmetrie mit  $a = 9,37 \pm 0,01 \text{ \AA}$ ;  $c = 6,88 \pm 0,01 \text{ \AA}$ . Mit Hilfe von Weissenberg-Diagrammen wurde Auslöschung (001) für ungerade l gefunden. Das führte auf die Raumgruppe  $\text{C}_{6h}^2 - \text{C}_{63}/\text{m}$ . Zahl der Moleküle pro Zelle:

$$Z = \frac{V \cdot \rho}{M \cdot 1,65}, \quad \text{wobei} \quad V_{\text{hex}} = \frac{a^2 \cdot c}{2} \cdot \sqrt{3}.$$

Mit der Dichte  $\rho = 3,18$ :

$$Z = \frac{\frac{9,37^2}{2} \cdot 6,88 \cdot \sqrt{3} \cdot 3,18}{504,47 \cdot 1,65} = 1,996 \approx 2.$$

Im Symmetriegerüst befinden sich zwei Spiegelebenen durch  $00\frac{1}{2}$  und  $00\frac{3}{2}$ .

Aus chemischen Gründen - Stellung des P im Periodensystem - und nach der 1. Pauling'schen Regel darf die Annahme von  $\text{PO}_4$ -Tetraedern gemacht werden.

Die Pauling'sche Regel: "Um jedes Kation sind die Anionen derartig koordiniert, daß sie die Ecken eines Polyeders besetzen, in dessen Mittelpunkt sich das Kation befindet. Der Abstand Kation-Anion wird durch die Summe, die Koordinationszahl durch den Quotienten der Radien bestimmt."

Daraus und aus den vorhandenen Punktlagen folgt  $z_p = \frac{1}{4}$  (P-Ion liegt in der Spiegelebene). Diese Lage fixiert auch die z-Koordinaten der O-Ionen (12 in der Spiegelebene, 12 in allgemeiner Lage, berühren sich). Aus den absoluten Intensitäten und aus dem Strukturfaktor können die z-Koordinaten der Ca-Ionen festgelegt werden. Da die F-Ionen in zweizähliger Lage liegen müssen, können auch ihre z-Koordinaten leicht berechnet werden.

Die x,y-Koordinaten wurden durch Symmetriebetrachtungen unter Verwendung der Größe der Ionenradien ermittelt. Aus Gründen des elektrostatischen Gleichgewichts müssen die Fluor-Ionen in Kontakt mit positiven Ionen sein. Das ist aber nur der Fall, wenn 6  $\text{Ca}^{++}$  in der Spiegelebene liegen.

Mit Hilfe der so ermittelten Koordinaten wurden nun mehrere geometrische Modelle angenommen, deren Strukturfaktoren berechnet und mit den beobachteten verglichen. Auf diese Weise erhielt man die endgültigen Koordinaten aller Bausteine des Apatitgitters. Die Abb.1 zeigt die Apatitstruktur, projiziert auf die (001)-Ebene. Die Zahlen geben die z-Koordinaten in  $\frac{1}{100}$  an.

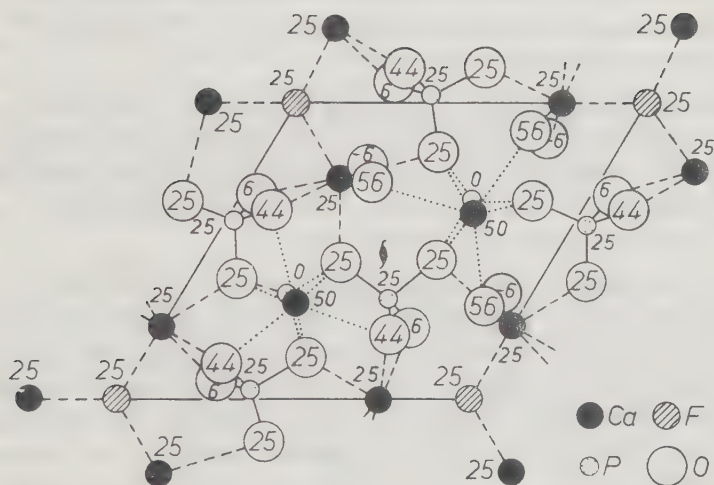


Abb. 1: Apatitstruktur, projiziert auf die (001)-Ebene.

(Entnommen H.Strunz, Mineralog. Tabellen,  
Leipzig 1949, S.50)

#### IV. Kristallchemische Betrachtungen

##### 1. Ionenradien der Bestandteile und Polarisierung

In diesem Abschnitt seien einige grundlegende Erkenntnisse der Kristallchemie, die für die spätere Behandlung einzelner Fragen der vorliegenden Arbeit von Bedeutung sind, vorangestellt.

Das kristallchemische Grundgesetz von V.M.Goldschmidt lautet: "Der Bau eines Kristalls ist bedingt durch Mengenverhältnis, Größenverhältnis und Polarisierungseigenschaften seiner Bausteine. Als Bausteine sind Atome (respektive Ionen) und Atomgruppen zu bezeichnen."

Die Wirksamkeit des Mengenverhältnisses als Ordnungsprinzip für eine bestimmte Kristallstruktur erscheint zunächst völlig einleuchtend. Man möchte annehmen, daß die Gleichheit des Formeltyps als Voraussetzung für die Gleichheit des Strukturtyps angesehen werden könnte. Für Gitter, bei denen immer die gleiche Bindungsart zwischen den verschiedenen Partnern wirksam ist (reine Ionen-, Atom- bzw. Metallbindung), trifft dies auch zu, d.h. der Strukturtyp ist vom gleichen stöchiometrischen Mengenverhältnis abhängig. Wenn jedoch verschiedene Bindungsarten herrschen - die Bausteine bilden dann Gruppen, wie es auch beim Apatit der Fall ist (z.B.  $\text{PO}_4$ -Gruppen) - können stöchiometrisch ganz verschieden zusammengesetzte Verbindungen dem gleichen Gittertyp angehören. Es können z.B. bestimmte Gitterplätze in reinen Ionenkristallen von  $\text{A}^+$ -Ionen eingenommen werden. Die gleichen Gitterplätze im gleichen Typ können aber auch durch  $\text{B}_2$ -Gruppen einer anderen Verbindung, die untereinander durch kovalente Bindung zusammengehalten werden, besetzt sein.

Von ausschlaggebender Bedeutung für einen Gittertyp sind die Koordinationszahlen. Sie geben an, wieviele Anionen z.B. ein Kation im Kristallverband als nächste Nachbarn umgeben

und sind damit gleichzeitig verantwortlich für die geometrische Form, die die Kation-Anionen-Gruppe im Kristallverband einnimmt (z.B.  $\text{PO}_4$ -Tetraeder usw.). Diese Koordinationszahlen sind abhängig von dem Größenverhältnis Kation : Anion - Kugelgestalt der Bausteine vorausgesetzt -. Wenn nämlich die Größe des Anions relativ zu der des Kations einen bestimmten Wert erreicht, so tritt Anionenkontakt auf. Bei weiterer Vergrößerung der Anionen werden diese auseinandergedrängt und damit zwangsläufig auch der Abstand Anion -- Kation erweitert. Die potentielle Energie der Kristalle würde erhöht und der Strukturtyp damit instabil. Es bildet sich eine energetisch günstigere Ionenverteilung mit niedrigerer Koordinationszahl aus.

Die Polarisations-eigenschaften endlich sind insofern von Einfluß auf den Gittertyp, als mit zunehmender Polarisationswirkung der Kationen eine steigende Neigung zur Ausbildung kovalenter Bindung festzustellen ist. Da außerdem mit zunehmender Polarisation die Voraussetzung der Kugelgestalt der Bausteine zunehmend weniger erfüllt ist, müssen sich auch die Grenzwerte der Ionenradien-Quotienten für eine bestimmte Struktur erheblich ändern.

Bei komplizierten Gittern, wie beispielsweise der Apatitstruktur, bei denen verschiedene Bindungsarten und verschiedene Einflüsse der Polarisation wirksam sind, außerdem die Anzahl der Bestandteile groß ist, wäre natürlich eine Angabe von Grenzzahlenverhältnissen nicht zweckmäßig. Doch behalten die angeführten Gesetzmäßigkeiten Bedeutung für qualitative Aussagen.

Die einzelnen Gitterbausteine werden z.B. nur innerhalb gewisser Grenzen, die durch die Größenverhältnisse der Ionen gegeben sind, isomorph ersetzbar sein.

Ersetzt man in der Formel  $\text{Ca}_{10}\text{P}_6\text{O}_{24}\text{F}_2$  die  $\text{Ca}^{++}$  durch  $\text{Pb}^{++}$ , so wird in den P-Punktlagen die Wandelbarkeit besonders groß wegen der leichten Polarisierbarkeit des  $\text{Pb}^{++}$ . Ersetzt man  $\text{Ca}^{++}$  und  $\text{P}^{5+}$  durch größere Ionen, so ist damit im allgemeinen wohl auch eine Aufweitung des Gitters verbunden, die

sich in einer Zunahme der Gitterkonstanten äußert. Wie wir jedoch später bei unseren eigenen Versuchen sehen werden, müssen die Gitterkonstanten nicht immer parallel mit den Ionenradien gehen. Auch hier dürfte die Wirkung der Polarisierung maßgeblich beteiligt sein.

## 2. Wertigkeitsausgleich

Betrachten wir nun die Wertigkeiten der Bausteine des Apatits - allgemeine Formel  $\text{Me}_{10}^{2+}\text{X}_6^{5+}\text{O}_{24}^{2-}\text{N}_2^-$  - so zeigt sich folgendes: 20 positive Me-Ladungen, auf 10 Gitterplätze verteilt und 30 positive X-Ladungen, verteilt auf 6 Stellen des Gitters - insgesamt also 50 positive Ladungen - stehen 48 negativen Ladungen der 24 O-Ionen und 2 negativen N-Ladungen gegenüber. Beim teilweisen oder vollständigen Ersatz der  $\text{P}^{5+}$ -Ionen auf den X-Plätzen durch andere Ionen anderer Wertigkeit muß diese Elektroneutralität gewahrt bleiben. Dies ist offensichtlich der Fall, wenn man beispielsweise  $\text{X}^{5+}$  durch  $\text{X}^{6+}$  bzw.  $\text{X}^{4+}$  ersetzt und gleichzeitig statt  $\text{Me}^{2+}$  die entsprechende Menge  $\text{Me}^{1+}$  bzw.  $\text{Me}^{3+}$  einbaut.

Beispiele aus der Apatitgruppe:

Sulfatapatit:  $\text{Na}_6\text{Ca}_4\text{S}_6\text{O}_{24}\text{F}_2$

Britholit: Idealformel  $\text{Ca}_4\text{Ce}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{F}_2$

Abukumalit: Idealformel  $\text{Ca}_4\text{Y}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{F}_2$

Die in der Natur vorkommenden Mineralien der Abukumalit-Britholit-Gruppe enthalten meist Mischkristalle beider Idealzusammensetzungen und dieser mit  $\text{Ca}_{10}\text{P}_6\text{O}_{24}\text{F}_2$ , d.h. im normalen Apatit sind  $\text{P}^{5+}$  teilweise durch  $\text{Si}^{4+}$  und ebenso viele  $\text{Ca}^{2+}$  durch  $\text{Ce}^{3+}$  bzw.  $\text{Y}^{3+}$  ersetzt, so daß Elektroneutralität gewahrt bleibt.

Eine andere Möglichkeit des Valenzausgleichs besteht darin, daß für je zwei  $\text{X}^{5+}$  ein  $\text{X}^{6+}$  und ein  $\text{X}^{4+}$  eingebaut wird. Auch dafür gibt es Beispiele aus der Apatitgruppe: Im Ellestadit  $\text{Ca}_{10}\text{Si}_3\text{S}_3\text{O}_{24}\text{F}_2$  sind die 6  $\text{P}^{5+}$  durch je 3  $\text{Si}^{4+}$  und  $\text{S}^{6+}$  ersetzt.

Eine besondere Diskussion entstand um die beiden N-Plätze des Apatitgitters:

Klement und Dihn<sup>8)</sup> behaupten, daß die Apatitstruktur zusammenbrechen muß, wenn die beiden N-Atome fehlen, die Anionenplätze des Gitters also unbesetzt bleiben. Nach ihrer Meinung kommt gerade diesen beiden N-Stellen eine besondere Bedeutung für den Zusammenhalt des Apatitgitters zu, da sie in der Anordnung mit den 24 Sauerstoff-Ionen von je 6 Calciumionen umgeben sind.

Dagegen beschreiben andere Autoren<sup>15) 16) 22) 27)</sup> Apatite, bei denen die Anionenplätze N freibleiben. Es wäre möglich, daß bei gleichzeitigem Ersatz des  $\text{Ca}^{++}$  durch  $\text{Pb}^{++}$  infolge der hohen Polarisierbarkeit derartige defekte Strukturen existenzfähig sind. Das Prinzip der gekoppelten Diadochie erscheint in diesen Fällen gestört. Es wird jedoch zur Diskussion gestellt, ob nicht auch in diesen Fällen  $\text{OH}^-$  als Anionen zugegen sind, die aus der Feuchtigkeit der Präparate, aus der Feuchtigkeit der Luft oder aus Flammgasen usw. stammen könnten (siehe auch <sup>25)</sup>).

## C. Spezieller Teil

### I. Ziel der vorliegenden Arbeit

Das Ziel dieser Arbeit ist, neue Verbindungen mit Apatitstruktur oder zumindest mit apatitähnlichen Kristallgittern zu finden, und zwar sollte versucht werden, den Phosphor des Apatits durch andere Elemente zu ersetzen. Dieser Ersatz der  $P^{5+}$ -Ionen ist nötigenfalls dadurch zu erleichtern, daß zugleich auch die Metallionen variiert werden.

### II. Experimentelles

#### 1. Ausgangsmaterialien

$Na_2CrO_4$ :  $Na_2CrO_4$  "rein" (Merck) wurde zweimal aus Wasser umkristallisiert und dann bei  $180^{\circ}$  (Trockenschrank) alles Kristallwasser ausgetrieben.

Ergebnis der Analyse: Das Präparat enthielt 99,1 %  $Na_2CrO_4$ .

$CaCrO_4$  : Fällung des  $CaCrO_4$  aus einer heiß gesättigten und filtrierten Lösung von  $Na_2CrO_4$  "rein" (Merck) in der Siedehitze mit einer ebenfalls frisch filtrierten  $CaCl_2$ -Lösung. Die Fällung wurde mit  $H_2O$  gewaschen und im Trockenschrank getrocknet.

Analyse: 94,6 %  $CaCrO_4$ .

Beim schwachen Glühen der beiden letzten Präparate ergaben sich folgende Glühverluste, die wohl auf Feuchtigkeitsgehalte zurückzuführen waren.

$Na_2CrO_4$  : 0,25 %

$CaCrO_4$  : 3,25 %

Danach ist der Wassergehalt beim  $CaCrO_4$  noch beträchtlich. Um eine Umwandlung der Fluorverbindung in Hydroxylapatit durch diesen Wassergehalt bei

der Darstellung zu vermeiden, mußte das gesamte Präparat kurz geglüht werden.

Gehalt nach dem Glühen: 97,9 %  $\text{CaCrO}_4$ .

Der Mindergehalt wurde bei den Einwaagen berücksichtigt.

Durchführung der Analyse: In schwach  $\text{HNO}_3$ -saurer Lösung wurde mit  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$  gefällt. Das dunkelgrau ausfallende basische Salz ging beim Aufkochen in rotes  $\text{Hg}_2\text{CrO}_4$  über. Dieses wurde in einem Papierfilter gesammelt, das Filter verascht und das Hg durch Glühen vertrieben. Auswaage:  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

$\text{K}_2\text{CrO}_4$ : "p.a." (Merck)

$\text{PbCrO}_4$ : "p.a." (Merck)

$\text{PbO}$ : "p.a." (Merck)

$\text{PbF}_2$ : In den Laboratorien der OSRAM-Studiengesellschaft hergestellt.

$\text{CaF}_2$ : In den Laboratorien der OSRAM-Studiengesellschaft hergestellt.

$\text{CaHPO}_4$ : In den Laboratorien der OSRAM-Studiengesellschaft hergestellt.

$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ : "p.a." (Merck)

$\text{CaCO}_3$ : "p.a." (Merck)

$\text{SiO}_2$ : Kolloidale Kieselsäure "Aerosil" (Degussa)

$\text{GeO}_2$ : "Reinst"

$\text{Na}_2\text{SeO}_4$ :  $\text{H}_2\text{SeO}_4$  (D = 1,4) wurde mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  neutralisiert, die Lösung auf dem Wasserbad eingeeengt, bis reichlich Bodenkörper vorhanden war, danach sogleich heiß filtriert, um die Bildung des Dekahydrates zu vermeiden, und schließlich im Trockenschrank bei  $80^\circ$  getrocknet.

$\text{K}_2\text{SeO}_4$ : Nach dem gleichen Verfahren wie oben, jedoch Neutralisation mit  $\text{K}_2\text{CO}_3$ . Die Substanz - auch nach starkem Trocknen bei  $150^\circ$  - ist hygroskopisch.

CaSeO<sub>4</sub>: Löslichkeit von CaSeO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O:

bei 20°: 7,61 g in 100 g Lösung

bei 67°: 5,12 g in 100 g Lösung

Maximum der Löslichkeit bei 20°

Darstellung: Neutralisation der H<sub>2</sub>SeO<sub>4</sub> (D = 1,4) mit CaCO<sub>3</sub>. Das ausfallende CaSeO<sub>4</sub> wurde öfter - jeweils nach Aufkochen - abfiltriert und das Filtrat weiter mit CaCO<sub>3</sub> behandelt, bis sich eben nichts mehr löste. Die gesammelten Niederschläge wurden im Trockenschrank bei 100° vorgetrocknet, schwach über dem Bunsenbrenner gegläht und schließlich gepulvert.

PbSeO<sub>4</sub>: H<sub>2</sub>SeO<sub>4</sub> wurde mit Pb-Acetatlösung behandelt, bis sich kein Niederschlag mehr bildete. Dann wurde abgesaugt und nach gründlichem Waschen mit H<sub>2</sub>O im Trockenschrank bei 50° - 70° getrocknet.

PbBr<sub>2</sub>: Fällung aus Pb-Acetatlösung mit HBr. Der Niederschlag von PbBr<sub>2</sub> wurde abfiltriert und getrocknet. Das Präparat färbte sich beim Stehen am Licht nach einigen Tagen dunkel.

TiO<sub>2</sub>: Künstlicher Rutil (Titangesellschaft).

MoO<sub>3</sub>: Zur Verwendung kam ein in unserem Labor hoch gereinigtes Präparat.

WO<sub>3</sub>: (Wie MoO<sub>3</sub>).

## 2. Darstellungsmethode

Die entsprechend der Reaktionsgleichung genau eingewogenen Ausgangsprodukte wurden in einer Reibschale gut gemischt, dann mit Acetonangepastet und gerieben, bis der größte Teil des Aufschlammungsmittels wieder verdampft war. Der Rest des Acetons wurde im Trockenschrank bei etwa 80° vertrieben und das staubtrockene Substanzgemisch in den Tiegel gefüllt.

Als Reaktionsgefäß diente zunächst ein Quarztiegel, der sich jedoch als zu wenig widerstandsfähig erwies. Ebenso waren glasierte Porzellantiegel unbrauchbar, weil die Glasur durch die sehr aggressive Schmelze gelöst wurde. Am zweckmäßigsten erschienen unglasierte Porzellantiegel und natürlich Platintiegel - letztere hauptsächlich dann, wenn bei höherer Temperatur oberhalb des Schmelzpunktes geglüht werden sollte. Aber selbst das Platin wird nicht unbeträchtlich angegriffen.

Das Probegut wurde im Tiegel festgedrückt und einige Stunden in einem regelbaren Tiegelofen (Heraeus), der Temperaturen bis  $1080^{\circ}$  bequem und verhältnismäßig schnell erreicht, geglüht. Temperaturmessung erfolgte mit einem Thermoelement. Die Porzellantiegel wurden bei  $400^{\circ}$  -  $500^{\circ}$  aus dem Ofen genommen und auf die kühlen Kacheln des Labor-tisches gestellt, die Pt-Tiegel zum Teil bei hoher Temperatur abgeschreckt (in kaltes Wasser gestellt), zum Teil aber auch langsam abgekühlt (siehe bei den einzelnen Präparaten).

Die Schmelzen bzw. Sinterprodukte ließen sich meist verhältnismäßig leicht aus dem Reaktionsgefäß entfernen. Einzelne Präparate wurden, nachdem sie fein zerrieben waren, noch ein zweites Mal geglüht. Nach erneutem Pulvern standen die Reaktionsprodukte für die weiteren Untersuchungen zur Verfügung.

### 3. Strukturanalyse

Die Röntgendiagramme wurden nach dem Debye-Scherrer-Verfahren in einer Camera der Firma Seifert, Hamburg mit einem Durchmesser von 57,29 mm aufgenommen.

Aus der Größe des Cameradurchmessers folgt für den Glanzwinkel

$$\theta^{\circ} = \frac{A - D_s}{2}$$

wobei  $A$  der Abstand zweier zugehöriger Interferenzen und  $D_s$  der Stäbchendurchmesser ist (Ableitung s. Abschnitt C.III.).

Für die Aufnahmen wurde eine Cu-Röhre verwendet.

$$\lambda_{Cu_{K_A}} = 1,5374 \text{ kX}$$

Zur Herabsetzung der Intensität der  $K_A$ -Strahlung befand sich eine Ni-Folie von 0,02 mm Dicke im Sekundärstrahlengang. Ein derartiges Ni-Filter absorbiert von der

$Cu_{K_A}$ -Strahlung : 50 %

und der

$Cu_{K_A}$ -Strahlung : 99 %

Somit ist das verwendete Röntgenlicht praktisch monochromatisch. Belichtet wurde bei 25 KV und 20 MA  $1\frac{1}{2}$  Stunden. Die Glaskapillaren zur Aufnahme des Präparat-Pulvers erzeugt die Firma Hanff, Berlin.

#### 4. Remissionskurven<sup>28) 29)</sup>

Mit Hilfe der Röntgen-Strukturanalyse sollte festgestellt werden, ob die dargestellten Präparate im Apatitgitter kristallisieren. Um Aussagen über Einheitlichkeit und Kristallzustand der Substanzen machen zu können, wurden darüber hinaus Remissionskurven aufgenommen, die, wie sich zeigte, eine sehr wichtige Ergänzung der Pulverdiagramme darstellen. Bekanntlich sind zur Charakterisierung und zur Konstitutionsaufklärung chemischer Verbindungen die Absorptionsspektren von größter Bedeutung. Solche können aber exakt im allgemeinen nur von durchsichtigen Kristallen, von Dünnschliffen usw. aufgenommen werden. Kortüm und Haug<sup>29)</sup> fanden nun, daß unter gewissen Voraussetzungen (Korngröße, Gesamtabsorption usw.) der Absorptionskoeffizient  $k$  einer Substanz, definiert durch

$$J = J_0 \cdot e^{-k \cdot d},$$

und deren relatives Reflexionsvermögen  $R$ , wobei

$$R = \frac{J_{\text{refl.}}}{J_{\text{refl. Stand.}}},$$

in einem gesetzmäßigen Zusammenhang stehen; und zwar ist

$$\frac{(1 - R)^2}{2R} \equiv f(R) = \frac{k}{s},$$

wobei  $s$  der von der Korngröße abhängige mittlere Streukoeffizient ist.  $s$  ist von  $\lambda$  unabhängig. Als Standard diente frisch hergestelltes  $\text{MgO}$ , dessen Remission = 100 % angenommen wurde. Da wir, wie schon erwähnt, die Remissionskurven nur für qualitative Aussagen heranziehen, sind Korngröße und sonstige Faktoren, die die Größe der reflektierten Intensität, nicht aber die Wellenlänge und somit die Lage der Kurven beeinflussen, nicht ausschlaggebend.

Apparatur: Zeiss Spektral-Photometer PMQ II mit Doppelmonochromator MM 12.

Lichtquelle: Wasserstofflampe.

Einfallswinkel:  $45^\circ$  (siehe Abb.2).

Die so ermittelten relativen, auf  $\text{MgO} = 100\%$  Rem. bezogenen Werte wurden in Abhängigkeit von der Wellenlänge  $\lambda$  aufgetragen.

### III. Auswertung der Röntgendiagramme

Die Auswertung von Pulveraufnahmen hexagonal kristallisierender Substanzen macht im allgemeinen, wenn jeglicher Anhaltspunkt fehlt, große Schwierigkeiten. Da man jedoch im Falle der in der vorliegenden Arbeit anfallenden Substanzen Apatitstruktur zumindest erwarten durfte, gestaltete sich die Berechnung etwas einfacher. Es sollte mit Hilfe der Pulverdiagramme lediglich festgestellt werden, ob das dargestellte Präparat im Apatitgitter oder einem

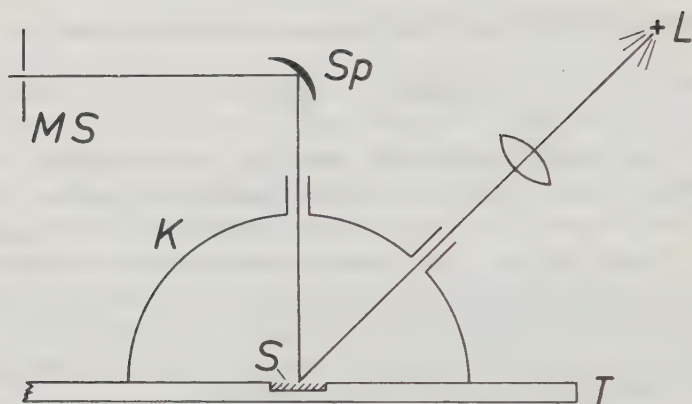


Abb. 2: Schematische Darstellung der Anordnung zur Remissionsmessung.

L:  $H_2$ -Lampe, S: Schälchen mit Substanz, K: Mit Al verspiegelte Halbkugel zur Vergrößerung der refl. Intensität, T: Drehbarer Tisch zur Aufnahme von  $MgO$  (Standard) u. 5 zu messenden Proben, Sp: Spiegel, MS: Monochromator-Spalt.

ähnlichen, apatitartigen Gitter kristallisiert. Um dies zu erreichen, wurden nach folgendem Verfahren die Gitterkonstanten und das Achsenverhältnis ermittelt.

Zunächst wurden aus den Abständen A zweier zugehöriger Interferenzen die Glanzwinkel  $\theta$  berechnet:

$$\theta = 360 \cdot \frac{A - D_s}{4\pi \cdot D_K}, \quad \text{wobei } D_s = \text{Stäbchendurchmesser,} \\ D_K = \text{Cameradurchmesser.}$$

$D_K = 57,29 \text{ mm}$ , somit ist

$$\frac{360}{4\pi \cdot D_K} = 0,5$$

$$\theta^0 = \frac{A - D_s}{2}$$

Weiterhin folgt aus der Bragg'schen Gleichung  $n\lambda = 2d \sin \theta$  mit  $n = 1$

$$d = \frac{\lambda}{2} \cdot \frac{1}{\sin \theta}.$$

Durch Vergleich dieser d-Werte mit den in der Literatur<sup>4) 30)</sup> angegebenen d-Werten bekannter Apatite konnte in den meisten Fällen eine Zuordnung und zunächst probeweise eine Indizierung wenigstens einzelner Linien vorgenommen werden.

Diese Indizes, in die quadratische Form der Bragg'schen Gleichung

$$\sin^2 \theta = \frac{\lambda^2}{4a^2} \cdot \left[ \frac{4}{3} (h^2 + k^2 + hk) + \left(\frac{a}{c}\right)^2 \cdot l^2 \right]$$

eingesetzt, erlaubten die Berechnung von a und c. Mit Hilfe der auf diese Weise ermittelten, noch ungenauen Gitterkonstanten und aller im Apatitgitter auftretenden Flächen bzw. deren Indizes, konnten unter Verwendung einer etwas abge-

wandelten quadratischen Form der Bragg'schen Gleichung

$$\sin^2 \vartheta = \frac{\lambda^2}{3 a^2} (h^2 + k^2 + hk) + \frac{\lambda^2}{4 c^2} \cdot l^2$$

die vorläufigen theoretischen  $\sin^2 \vartheta$ -Werte berechnet werden, die dann den tatsächlich aus dem Pulverdiagramm gefundenen gegenübergestellt wurden. So gelang eine Indizierung aller im Pulverdiagramm auftretenden Interferenzen. Nun konnten aus den  $\sin^2 \vartheta$ -Werten des Diagramms und den zugehörigen Indizes mehrere a und c und durch Mittelung derselben, wobei auf die höheren Indizes größeres Gewicht gelegt wurde, die später angegebenen Gitterkonstanten und das jeweilige Achsenverhältnis berechnet werden. Mit Hilfe dieser Gitterkonstanten wurden dann die endgültigen theoretischen  $\sin^2 \vartheta$ -Werte ermittelt und mit den gefundenen verglichen. Gute Übereinstimmung galt als Beweis dafür, daß das hergestellte Präparat der Apatitgruppe angehört.

#### IV. Hergestellte Präparate

Im folgenden Abschnitt sollen nun die Verbindungen, die in dieser Arbeit hergestellt wurden, beschrieben und diskutiert werden, und zwar geordnet nach den das Phosphat des normalen Apatits vertretenden Ionen. Maßgebend für die Auswahl dieser Ionen war deren Radius. Es sollte die Stabilitätsgrenze der Apatitstruktur bestimmt werden, d.h., es sollte untersucht werden, bei welchen Ionenradien beim Ersatz des P die Apatitstruktur instabil wird.

Vergleicht man den Radius des  $P^{5+}$  mit den Radien anderer aus sterischen Gründen in Frage kommender Ionen, die bisher anscheinend noch nicht zum isomorphen Ersatz des  $P^{5+}$  im Apatitgitter herangezogen wurden, so bieten sich vor allem in der 4. Gruppe Ti, in der 5. Gruppe Sb und in der 6. Gruppe Cr, Mo, W und Se an.

Tabelle 1: Ionenradien

| Wertig-<br>keit | Elemente mit abgeschl.<br>Edelgasschale |              |             |              | Elemente mit abgeschl.<br>18er-Schale |              |              |              |
|-----------------|-----------------------------------------|--------------|-------------|--------------|---------------------------------------|--------------|--------------|--------------|
|                 | 3+                                      | 4+           | 5+          | 6+           | 3+                                    | 4+           | 5+           | 6+           |
|                 | B<br>0,20                               | C<br>0,20    | N<br>0,15   | O<br>0,09    |                                       |              |              |              |
|                 | Al<br>0,57                              | (Si)<br>0,39 | (P)<br>0,35 | (S)<br>0,30  |                                       |              |              |              |
|                 | Sc<br>0,83                              | (Ti)<br>0,65 | (V)<br>0,52 | (Cr)<br>0,43 | Ga<br>0,62                            | (Ge)<br>0,44 | (As)<br>0,40 | (Se)<br>0,35 |
|                 | Y<br>1,06                               | Zr<br>0,87   | Nb<br>0,69  | (Mo)<br>0,61 | In<br>0,92                            | Sn<br>0,76   | Sb<br>0,64   | Te<br>0,56   |
|                 | La<br>1,22                              | Hf<br>0,86   | Ta<br>-     | (W)<br>0,60  | Tl<br>1,04                            | Pb<br>0,86   | Bi<br>0,72   | Po<br>-      |

○ Elemente, die als Apatitbausteine schon früher bekannt waren.

⊗ Elemente, deren Einbau in das Apatitgitter in dieser Arbeit untersucht wurde.

Von diesen scheidet das Sb von vornherein aus. Nach der Literatur, z.B. <sup>15)</sup>, sind Versuche, P durch Sb zu ersetzen, gescheitert. Das Sb<sup>5+</sup> mit einem Ionenradius von 0,64 ist offenbar schon zu groß. Wir werden später sehen, daß auch der Einbau von Ti (R = 0,65) aus dem gleichen Grunde Schwierigkeiten macht bzw. nicht gelingt. Diese Elemente verlangen vorwiegend Kz.6. Die oben angeführten Elemente wurden dann auch in den angestellten Versuchen zur Präparation von Apatiten herangezogen. Es sei zunächst in einer Tabelle eine Aufstellung aller angefertigten Präparate gegeben.

Tabelle 2: Dargestellte Präparate

| Nr. | Präp. Nr. | Apatitformel, die der Zusammensetzung entsprechen würde                 | Farbe                                       | Röntgen-Analyse | Gitterkonstanten in kX bzw. Bemerkungen              |
|-----|-----------|-------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------|-----------------|------------------------------------------------------|
| 1   | II        | $\text{Na}_2\text{Ca}_8\text{P}_4\text{Cr}_2\text{O}_{24}\text{F}_2$    | gelb-                                       | Nicht           | Apatitlinien sind wohl vorhanden!                    |
| 2   | III       | "                                                                       |                                             |                 |                                                      |
| 3   | IV        | "                                                                       |                                             |                 |                                                      |
| 4   | 8         | $\text{Na}_3\text{Ca}_7\text{P}_3\text{Cr}_3\text{O}_{24}\text{F}_2$    | grün                                        | Apatit-         | Intensitäten nehmen mit zunehmendem Chromatgehalt ab |
| 5   | 6         | $\text{Na}_4\text{Ca}_6\text{P}_2\text{Cr}_4\text{O}_{24}\text{F}_2$    |                                             |                 |                                                      |
| 6   | 7         | $\text{Na}_5\text{Ca}_5\text{PCr}_5\text{O}_{24}\text{F}_2$             |                                             |                 |                                                      |
| 7   | IA        | $\text{Na}_6\text{Ca}_4\text{Cr}_6\text{O}_{24}\text{F}_2$              | gelb                                        | Struktur        | Nur Ausgangsprodukte                                 |
| 8   | IB        | "                                                                       |                                             |                 |                                                      |
| 9   | 66        | $\text{Pb}_{10}\text{P}_6\text{O}_{24}\text{F}_2$                       | weiß                                        | Apatit-         | $a=9.97; c=7.33; \frac{c}{a}=0.735$                  |
| 10  | 65        | $\text{KPb}_9\text{P}_5\text{CrO}_{24}\text{F}_2$                       |                                             |                 | $a=10.03; c=7.37; \frac{c}{a}=0.735$                 |
| 11  | 9         | $\text{K}_2\text{Pb}_8\text{P}_4\text{Cr}_2\text{O}_{24}\text{F}_2$     |                                             |                 | $a=10.08; c=7.40; \frac{c}{a}=0.734$                 |
| 12  | 10        | $\text{K}_3\text{Pb}_7\text{P}_3\text{Cr}_3\text{O}_{24}\text{F}_2$     |                                             |                 | $a=10.15; c=7.46; \frac{c}{a}=0.735$                 |
| 13  | 13        | $\text{K}_4\text{Pb}_6\text{P}_2\text{Cr}_4\text{O}_{24}\text{F}_2$     |                                             |                 | $a=10.21; c=7.50; \frac{c}{a}=0.735$                 |
| 14  | 12        | $\text{K}_5\text{Pb}_5\text{PCr}_5\text{O}_{24}\text{F}_2$              |                                             |                 | $a=10.28; c=7.55; \frac{c}{a}=0.734$                 |
| 15  | 11        | $\text{K}_6\text{Pb}_4\text{Cr}_6\text{O}_{24}\text{F}_2$               |                                             |                 | $a=10.32; c=7.58; \frac{c}{a}=0.734$                 |
| 16  | 15        | $\text{Pb}_{10}\text{SiP}_4\text{CrO}_{24}\text{F}_2$                   | gelb-braun<br>rot-braun<br>dunkel-rot-braun | Apatit-Struktur | $a=10.10; c=7.43; \frac{c}{a}=0.736$                 |
| 17  | 16        | $\text{Pb}_{10}\text{Si}_2\text{P}_2\text{Cr}_2\text{O}_{24}\text{F}_2$ |                                             |                 |                                                      |
| 18  | 17        | $\text{Pb}_{10}\text{Si}_3\text{Cr}_3\text{O}_{24}\text{F}_2$           |                                             |                 |                                                      |
| 19  | 18        | $\text{Pb}_{10}\text{GeP}_4\text{CrO}_{24}\text{F}_2$                   | gelb-braun<br>rot-braun<br>dunkel-rot-braun | Apatit-Struktur | $a=10.06; c=7.39; \frac{c}{a}=0.735$                 |
| 20  | 19        | $\text{Pb}_{10}\text{Ge}_2\text{P}_2\text{Cr}_2\text{O}_{24}\text{F}_2$ |                                             |                 | $a=10.12; c=7.43; \frac{c}{a}=0.734$                 |
| 21  | 20        | $\text{Pb}_{10}\text{Ge}_3\text{Cr}_3\text{O}_{24}\text{F}_2$           |                                             |                 | $a=10.23; c=7.47; \frac{c}{a}=0.730$                 |

| Nr. | Präp. Nr. | Apatitformel, die der Zusammensetzung entsprechen würde | Farbe | Röntgen-Analyse | Gitterkonstanten in kX bzw. Bemerkungen                      |
|-----|-----------|---------------------------------------------------------|-------|-----------------|--------------------------------------------------------------|
| 22  | 14        | $K_2Pb(CrO_4)_2$                                        | gelb  | Nicht-Apatit    |                                                              |
| 23  | 21        | $Na_2Ca_8P_4Se_2O_{24}F_2$                              | weiß  | Nicht-          |                                                              |
| 24  | 22        | $Na_4Ca_6P_2Se_4O_{24}F_2$                              |       | Apatit-         |                                                              |
| 25  | 23        | $Na_6Ca_4Se_6O_{24}F_2$                                 |       | Struktur        |                                                              |
| 26  | 26        | $Na_2Pb_{7.99}Mn_{0.01}P_4Se_2O_{24}F_2$                | grau  | Nicht-          | Darstellungsbedingungen (Temperatur) ungeeignet.             |
| 27  | 25        | $Na_4Pb_6P_2Se_4O_{24}F_2$                              |       | Apatit-         |                                                              |
| 28  | 24        | $Na_6Pb_4Se_6O_{24}F_2$                                 |       | Struktur        |                                                              |
| 29  | 24a       | "                                                       | weiß  | zum Teil        | Wahrscheinlich Zersetzung unter $O_2$ -Abgabe.               |
| 30  | 24b       | "                                                       |       |                 |                                                              |
| 31  | 48        | "                                                       |       |                 |                                                              |
| 32  | 56        | "                                                       | weiß  | Apatit          | a=10.15; c=7.46; $\gamma/a=0.735$                            |
| 33  | 56a       | "                                                       |       |                 |                                                              |
| 34  | 57        | "                                                       |       |                 |                                                              |
| 35  | 57a       | "                                                       | weiß  | Apatit          | Im $O_2$ -Strom geglüht!                                     |
| 36  | 59        | "                                                       |       |                 |                                                              |
| 37  | 60        | "                                                       |       |                 |                                                              |
| 38  | 61        | "                                                       | weiß  | Apatit          | Präp. 61 im Schiffchen: Unbrauchbar. 62 und 62a im Pt-Tiegel |
| 39  | 62        | "                                                       |       |                 |                                                              |
| 40  | 62a       | "                                                       |       |                 |                                                              |
| 41  | 43        | $K_6Pb_4Se_6O_{24}F_2$                                  | weiß  | Nicht-Apatit    |                                                              |

| Nr. | Präp. Nr. | Apatitformel, die der Zusammensetzung entsprechen würde                 | Farbe         | Röntgen-Analyse  | Gitterkonstanten in kX bzw. Bemerkungen                                                                        |
|-----|-----------|-------------------------------------------------------------------------|---------------|------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 42  | 27        | $\text{Pb}_{10}\text{SiP}_4\text{SeO}_{24}\text{F}_2$                   | weiß          | Apatit           | $a=10.13; c=7.46; c/a=0.736$                                                                                   |
| 43  | 28        | $\text{Pb}_{10}\text{Si}_2\text{P}_2\text{Se}_2\text{O}_{24}\text{F}_2$ |               |                  |                                                                                                                |
| 44  | 29        | $\text{Pb}_{10}\text{Si}_3\text{Se}_3\text{O}_{24}\text{F}_2$           |               |                  |                                                                                                                |
| 45  | 29a       | "                                                                       | gelb-         | Nicht-<br>Apatit | Temp. war zu hoch;<br>Präp. geschmolzen                                                                        |
| 46  | 29b       | "                                                                       | lich          |                  |                                                                                                                |
| 47  | 44        | "                                                                       | weiß          | Apatit           |                                                                                                                |
| 48  | 30        | $\text{Pb}_{10}\text{Ge}_3\text{Se}_3\text{O}_{24}\text{F}_2$           | weiß          | Apatit           | $a=10.29; c=7.50; c/a=0.729$                                                                                   |
| 49  | 30a       | "                                                                       | gelb-         | kein<br>Apatit   | Temp. war zu hoch!<br>Präp. geschmolzen                                                                        |
| 50  | 30b       | "                                                                       | lich-         |                  |                                                                                                                |
| 51  | 30c       | "                                                                       | grau          |                  |                                                                                                                |
| 52  | 45        | "                                                                       | weiß          | Apatit           | Temp. war zu niedrig.<br>Mischung hat nicht<br>durchreagiert. PbO<br>vorhanden<br>$a=10.29; c=7.55; c/a=0.734$ |
| 53  | 51        | "                                                                       |               |                  |                                                                                                                |
| 54  | 52        | "                                                                       | gelb-         | kein<br>Apatit   |                                                                                                                |
| 55  | 52a       | "                                                                       |               |                  |                                                                                                                |
| 56  | 53        | "                                                                       | lich          |                  |                                                                                                                |
| 57  | 54        | "                                                                       | weiß          | Apatit           |                                                                                                                |
| 58  | 54a       | "                                                                       |               |                  |                                                                                                                |
| 59  | 55        | "                                                                       | gelb-<br>lich |                  | zu Kurz geglüht                                                                                                |
| 60  | 58        | "                                                                       |               |                  |                                                                                                                |
| 61  | 38        | $\text{Pb}_{10}\text{SiGePVCrSeO}_{24}\text{F}_2$                       | rot-<br>braun | Apatit           | $a=10.16; c=7.44; c/a=0.732$                                                                                   |
| 62  | 41        | $\text{Pb}_{10}\text{Ge}_3\text{Mo}_3\text{O}_{24}\text{F}_2$           | gelb-<br>lich | kein<br>Apatit   | Temp. war zu hoch                                                                                              |
| 63  | 46        | "                                                                       | weiß          | apatit-<br>artig |                                                                                                                |

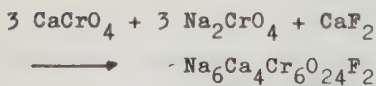
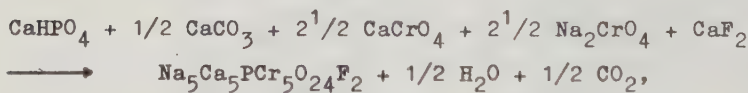
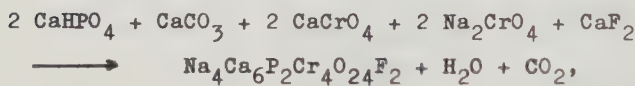
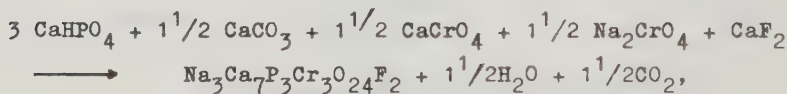
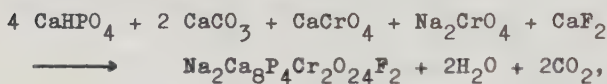
| Nr. | Präp. Nr. | Apatitformel, die der Zusammensetzung entsprechen würde                 | Farbe         | Röntgen-Analyse | Gitterkonstanten in kX bzw. Bemerkungen |
|-----|-----------|-------------------------------------------------------------------------|---------------|-----------------|-----------------------------------------|
| 64  | 64        | $\text{Pb}_{10}\text{Mo}_6\text{O}_{24}\text{F}_2$                      | gelblich      | kein            | Temp. war zu hoch                       |
| 65  | 64II      | "                                                                       | gelblich-weiß | Apatit          | (2mal geglüht)                          |
| 66  | 42        | $\text{Pb}_{10}\text{Ge}_3\text{W}_3\text{O}_{24}\text{F}_2$            | gelblich-weiß | kein Apatit     | Temp. war zu hoch                       |
| 67  | 47        | "                                                                       | weiß          | apatit-artig    |                                         |
| 68  | 32        | $\text{Pb}_{10}\text{Ti}_3\text{Cr}_3\text{O}_{24}\text{F}_2$           | orange        | kein            | Ti kann scheinbar                       |
| 69  | 49        | "                                                                       | braun         | Apatit          | mit Kz.4 nicht                          |
| 70  | 31        | $\text{Pb}_{10}\text{Ti}_3\text{Se}_3\text{O}_{24}\text{F}_2$           | weiß          | kein            | existieren!                             |
| 71  | 31a       | "                                                                       | gelblich      | Apatit          | Zu groß!                                |
| 72  | 39        | $\text{Pb}_{10}\text{Ti}_2\text{P}_2\text{Mo}_2\text{O}_{24}\text{F}_2$ | gelblich      | kein            |                                         |
| 73  | 33        | $\text{Pb}_{10}\text{Ti}_3\text{Mo}_3\text{O}_{24}\text{F}_2$           | braun         | Apatit          |                                         |
| 74  | 50        | "                                                                       | grau-braun    |                 |                                         |
| 75  | 34        | $\text{Pb}_{10}\text{Ti}_3\text{Mo}_3\text{O}_{24}\text{Br}_2$          | grau          | kein Apatit     |                                         |
| 76  | 40        | $\text{Pb}_{10}\text{Ti}_2\text{P}_2\text{W}_2\text{O}_{24}\text{F}_2$  | gelblich      | kein            |                                         |
| 77  | 36        | $\text{Pb}_{10}\text{Ti}_3\text{W}_3\text{O}_{24}\text{F}_2$            | gelblich      | Apatit          |                                         |
| 78  | 37        | $\text{Pb}_{10}\text{Ti}_3\text{W}_3\text{O}_{24}\text{Br}_2$           | gelblich      | kein Apatit     |                                         |
| 79  | 63        | $\text{Pb}_{10}\text{Ti}_3\text{Cr}_3\text{O}_{24}\text{F}_2$           | braun         | kein Apatit     | Anatas als Ausgangsst.                  |
| 80  | 35        | $\text{Li}_6\text{Ca}_4\text{S}_6\text{O}_{24}\text{F}_2$               | weiß          | kein Apatit     |                                         |

# 1. Verbindungen mit Chromat:

## a) Wertigkeitsausgleich durch einwertige Metallionen:

Zuerst sollte ein Na-Ca-Chromatapatit dargestellt werden. (Tab.2 - Präp.Nr. II, III, IV, 8, 6, 7, IA und IB). Dazu wurden als Ausgangsstoffe  $\text{CaHPO}_4$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CaCrO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$  und  $\text{CaF}_2$  entsprechend der Formel des erwarteten Apatits eingewogen und, wie im allgemeinen Abschnitt "Darstellungsmethode" beschrieben, weiterbehandelt.

Folgende Reaktionen sollten an Hand der Pulverdiagramme ihrer Endprodukte untersucht werden:



Die jeweiligen Mischungen der Ausgangsstoffe wurden insgesamt einige Stunden bei  $800^\circ$  -  $1000^\circ$  geglüht. Das Glühen erfolgte in zwei, manchmal auch drei Abschnitten. Zwischen den einzelnen Glühperioden wurde die meist stark gesinter-ten oder auch geschmolzenen Produkte gepulvert und gut verrieben.

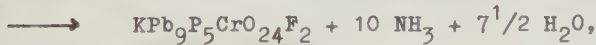
Bei diesen Präparaten fällt auf, daß alle, die noch Phosphor enthalten, gelbgrün bis grün gefärbt sind. Die Farbtiefe nimmt mit der Länge des Temperns und auch mit der Glühtemperatur zu. Das P-freie Präparat dagegen ist gelb und behält, auch nach längerem Tempern bei  $1000^{\circ}$ , diese Färbung bei.

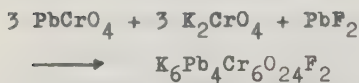
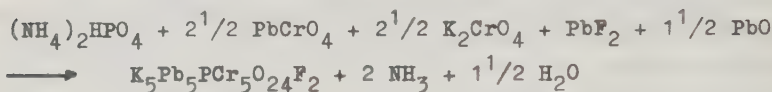
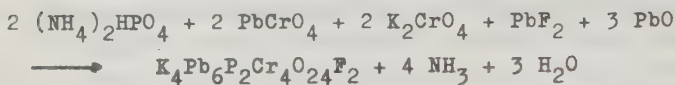
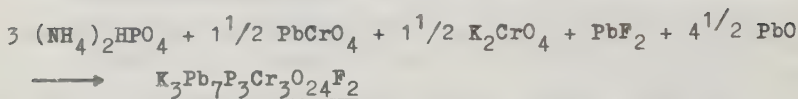
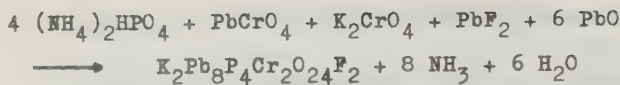
Die Pulveraufnahmen der Reaktionsprodukte zeigen zwar Apatitlinien, jedoch nehmen deren Intensitäten mit zunehmendem Chromatgehalt stark ab, die der ebenfalls vorhandenen Chromatlinien (Ausgangsmaterial!) hingegen zu. Es scheint so, als ob sich aus  $\text{CaHPO}_4$  und  $\text{CaF}_2$  wohl Apatit gebildet hätte, daß aber Chrom nicht eingebaut wurde. Auch durch 6stündiges Nachglühen - z.B. des Präparates Nr. II - bei  $1000^{\circ}$  -  $1050^{\circ}$  wurde die Struktur im wesentlichen nicht geändert. Wie die Pulveraufnahme zeigte, war das Präparat nach dem Tempern zwar besser kristallisiert, die Chromatlinien waren aber nicht schwächer geworden.

Um den Einbau des größeren  $\text{Cr}^{6+}$  zu erleichtern, sollte  $\text{Na}^+$  durch das größere  $\text{K}^+$  und  $\text{Ca}^{++}$  durch das größere, vor allem aber leichter polarisierbare  $\text{Pb}^{++}$  ersetzt werden.

Unter diesen neuen Voraussetzungen gelang der isomorphe Ersatz des  $\text{P}^{5+}$  durch  $\text{Cr}^{6+}$ , wobei die Apatitstruktur bis zum Endglied  $\text{K}_6\text{Pb}_4\text{Cr}_6\text{O}_{24}\text{F}_2$  erhalten bleibt. Der Beweis wurde mit Hilfe der Pulverdiagramme geführt, die alle nach der im allgemeinen Teil dieser Arbeit angegebenen Methode quantitativ ausgewertet wurden.

Die 7 Glieder dieser Gruppe - Präparate Nr. 66, 65, 9, 10, 13, 12 und 11 - wurden wie beschrieben dargestellt. Die Einwaagen entsprachen folgenden Reaktionsgleichungen:





Bei der Darstellung dieser Präparate erwies sich eine Glüh-temperatur von  $700^\circ - 800^\circ$  (einige Stunden lang) als aus-reichend. Auch schon bei  $600^\circ$  bildete sich ein Apatit, des-sen gelbe Farbe reiner und heller war, als bei den höher ge-glühnten Produkten, bei denen mit zunehmender Temperatur eine zunehmende Verfärbung nach braun festzustellen war. Es wurde jeweils zweimal geglüht und zwischen den beiden Glühperioden gepulvert.

Die Pulverdiagramme zeigten neben den Apatitlinien keine Interferenzen der Ausgangsstoffe  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  und  $\text{PbCrO}_4$ . Das apatitartige Gitter könnte, außer beim P-freien Endglied der Reihe, wiederum auf die vorhandenen Ausgangsstoffe des normalen Phosphatapatits zurückzuführen sein. Zum Beweis, daß neben dem Apatitgitter nicht auch noch Interferenzen irgendeiner möglichen Zwischenverbindung vorhanden sind, wurde  $\text{K}_2\text{Pb}(\text{CrO}_4)_2$  dargestellt und der Röntgenanalyse unter-worfen.

Diese Substanz kristallisiert jedoch in einem anderen Gittertyp (ähnlich dem  $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$ ). Linien dieses Gitters treten in den zur Diskussion stehenden Röntgendiagrammen nicht auf.

In den nun folgenden Tabellen seien die wichtigsten Ergebnisse und Zahlenwerte der Berechnung angeführt.

Damit der Gang der Gitterkonstanten beim fortlaufenden Ersatz des  $\text{P}^{5+}$  durch  $\text{Cr}^{6+}$  verfolgt werden kann, wurde auch das Cr-freie Anfangsglied, der reine Pb-Phosphatapatit, dargestellt und seine Gitterkonstanten ermittelt.

Auswertung der Debye-Scherrer-Aufnahmen:

Präparat Nr. 66:  $\text{Pb}_{10}\text{P}_6\text{O}_{24}\text{F}_2$  :

=====

Tab.3: Auswertung

| Lfd.<br>Nr. | $A_{\text{mm}}$ | $d_{\text{gef.}}$ | $d_{\text{Tab.}}$ | $\Delta d$ | $J_{\text{gef.}}$ | $J_{\text{Tab.}}$ | (h k l)             | $\sin^2 \vartheta_{\text{gef.}}$ | $\sin^2 \vartheta_{\text{ber.}}$ |
|-------------|-----------------|-------------------|-------------------|------------|-------------------|-------------------|---------------------|----------------------------------|----------------------------------|
| 1           | 21.0            | 4.34              | -                 | -          | ss                | -                 | (020)(200)          | 0.0314                           | 0.0317                           |
| 2           | 22.2            | 4.20              | -                 | -          | ss                | -                 | (111)               | 0.0351                           | 0.0348                           |
| 3           | 27.0            | 3.36              | -                 | -          | ss                | -                 | (012)               | 0.0521                           | 0.0519                           |
| 4           | 27.9            | 3.26              | 3.06              | 0.20       | s                 | 3                 | (120)(210)          | 0.0557                           | 0.0555                           |
| 5           | 30.6            | 2.97              | 2.77              | 0.20       | sst               | 10                | (121)(211)<br>(112) | 0.0670                           | 0.0665<br>0.0678                 |
| 6           | 31.6            | 2.87              | 2.70              | 0.17       | s                 | 6                 | (300)               | 0.0714                           | 0.0713                           |
| 7           | 40.3            | 2.26              | -                 | -          | sss               | -                 | (032)(302)          | 0.1153                           | 0.1153                           |
| 8           | 41.7            | 2.19              | 2.06              | 0.13       | s                 | 1                 | (113)               | 0.1232                           | 0.1228                           |
| 9           | 44.3            | 2.07              | 1.94              | 0.13       | st                | 3                 | (222)               | 0.1385                           | 0.1391                           |
| 10          | 45.5            | 2.01              | 1.88              | 0.13       | m                 | 1                 | (132)(312)          | 0.1458                           | 0.1470                           |
| 11          | 47.0            | 1.95              | 1.84              | 0.11       | m                 | 6                 | (123)(213)          | 0.1552                           | 0.1545                           |
| 12          | 47.9            | 1.91              | 1.79              | 0.12       | m                 | 3                 | (231)(321)          | 0.1610                           | 0.1616                           |
| 13          | 49.5            | 1.86              | 1.75              | 0.11       | m                 | 3                 | (402)               | 0.17135                          | 0.1708                           |
| 14          | 50.3            | 1.83              | 1.72              | 0.11       | m                 | 3                 | (004)               | 0.1766                           | 0.1760                           |
| 15          | 55.4            | 1.67              | -                 | -          | ss                | -                 | (142)(412)          | 0.2118                           | 0.2104                           |
| 16          | 57.0            | 1.63              | 1.53              | 0.10       | s                 | 0.5               | (240)(420)<br>(331) | 0.2233                           | 0.2219<br>0.2250                 |
| 17          | 58.1            | 1.60              | 1.50              | 0.10       | s                 | 1                 | (124)(214)          | 0.2314                           | 0.2315                           |
| 18          | 60.3            | 1.55              | 1.45              | 0.10       | st                | 1                 | (304)               | 0.24775                          | 0.2473                           |
| 19          | 61.4            | 1.52              | 1.42              | 0.10       | st                | 1                 | (151)(511)          | 0.2561                           | 0.2567                           |

$a = 9.97 \text{ kX}; c = 7.33 \text{ kX}; c/a = 0.735$

$\sin^2 \vartheta_{\text{ber.}} = 0.007926 (h^2 + k^2 + hk) + 0.010998 \cdot l^2$

Präparat Nr. 65:  $\text{KPb}_9\text{P}_5\text{CrO}_{24}\text{F}_2$ :

Tab. 4: Auswertung

| Lfd.<br>Nr. | $A_{\text{mm}}$ | $d_{\text{gef.}}$ | $d_{\text{Tab.}}$ | $\Delta d$ | $J_{\text{gef.}}$ | $J_{\text{Tab.}}$ | (h k l)             | $\sin^2 \vartheta_{\text{gef.}}$ | $\sin^2 \vartheta_{\text{ber.}}$ |
|-------------|-----------------|-------------------|-------------------|------------|-------------------|-------------------|---------------------|----------------------------------|----------------------------------|
| 1           | 20.7            | 4.39              | -                 | -          | ss                | -                 | (020)(200)          | 0.0308                           | 0.0313                           |
| 2           | 21.9            | 4.14              | -                 | -          | ss                | -                 | (111)               | 0.0345                           | 0.0344                           |
| 3           | 26.6            | 3.40              | -                 | -          | ss                | -                 | (012)               | 0.0510                           | 0.0514                           |
| 4           | 27.6            | 3.28              | 3.06              | 0.22       | s                 | 3                 | (120)(210)          | 0.0549                           | 0.0548                           |
| 5           | 30.3            | 2.98              | 2.77              | 0.21       | sst               | 10                | (211)(121)<br>(112) | 0.0661                           | 0.0657<br>0.0671                 |
| 6           | 31.3            | 2.89              | 2.70              | 0.19       | s                 | 6                 | (300)               | 0.0705                           | 0.0705                           |
| 7           | 40.0            | 2.27              | -                 | -          | sss               | -                 | (032)(302)          | 0.11415                          | 0.1141                           |
| 8           | 41.3            | 2.20              | 2.06              | 0.14       | s                 | 1                 | (113)               | 0.1215                           | 0.1215                           |
| 9           | 44.0            | 2.06              | 1.94              | 0.12       | st                | 3                 | (222)               | 0.1373                           | 0.1376                           |
| 10          | 45.2            | 2.02              | 1.88              | 0.14       | m                 | 1                 | (132)(312)          | 0.1446                           | 0.1454                           |
| 11          | 46.5            | 1.97              | 1.84              | 0.13       | m                 | 6                 | (123)(213)          | 0.1527                           | 0.1528                           |
| 12          | 47.4            | 1.93              | 1.79              | 0.14       | m                 | 3                 | (231)(321)          | 0.15835                          | 0.1597                           |
| 13          | 49.0            | 1.87              | 1.75              | 0.12       | m                 | 3                 | (402)               | 0.16865                          | 0.1689                           |
| 14          | 56.4            | 1.64              | 1.53              | 0.11       | s                 | 0.5               | (240)(420)          | 0.2197                           | 0.2194                           |
| 15          | 57.7            | 1.605             | 1.50              | 0.105      | s                 | 1                 | (124)(214)          | 0.2291                           | 0.2291                           |
| 16          | 59.8            | 1.55              | 1.45              | 0.10       | st                | 1                 | (304)               | 0.24475                          | 0.24475                          |
| 17          | 61.0            | 1.52              | 1.42              | 0.10       | st                | 1                 | (151)(511)          | 0.25375                          | 0.25374                          |

$$a = 10.03 \text{ kX}; c = 7.37 \text{ kX}; c/a = 0.735$$

$$\sin^2 \vartheta_{\text{ber.}} = 0.007834 (h^2 + k^2 + hk) + 0.010890 \cdot l^2$$

Präparat Nr. 9:  $K_2Pb_8P_4Cr_{20}F_{24}$

=====

Tab. 5: Auswertung

| Lfd.<br>Nr. | $\Delta_{mm}$ | $d_{gef.}$ | $d_{Tab.}$ | $\Delta d$ | $J_{gef.}$ | $J_{Tab.}$ | (h k l)    | $\sin^2 \theta_{gef.}$ | $\sin^2 \theta_{ber.}$ |
|-------------|---------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------------------|------------------------|
| 1           | 21.3          | 4.27       | -          | -          | ss         | -          | -          | 0.0326                 | -                      |
| 2           | 21.8          | 4.17       | -          | -          | s          | -          | (111)      | 0.0338                 | 0.03405                |
| 3           | 24.5          | 3.71       | 3.43       | 0.28       | ss         | 2          | (002)      | 0.0432                 | 0.04316                |
| 4           | 26.6          | 3.41       | -          | -          | s          | -          | (102)      | 0.0506                 | 0.05092                |
| 5           | 27.6          | 3.29       | 3.06       | 0.23       | m          | 3          | (120)(210) | 0.0545                 | 0.05428                |
| 6           | 30.4          | 2.99       | 2.77       | 0.22       | sst        | 4          | (112)      | 0.0661                 | 0.06643                |
| 7           | 31.2          | 2.91       | 2.70       | 0.21       | m          | 6          | (300)      | 0.0696                 | 0.06979                |
| 8           | 39.7          | 2.30       | 2.14       | 0.16       | ss         | 1          | (131)(311) | 0.1125                 | 0.11160                |
| 9           | 41.2          | 2.21       | 2.06       | 0.15       | s          | 1          | (113)      | 0.1204                 | 0.12038                |
| 10          | 44.0          | 2.07       | 1.94       | 0.13       | st         | 3          | (222)      | 0.1367                 | 0.13621                |
| 11          | 45.1          | 2.03       | 1.88       | 0.15       | s          | 1          | (132)(312) | 0.1434                 | 0.14396                |
| 12          | 46.5          | 1.97       | 1.84       | 0.13       | m          | 6          | (123)(213) | 0.1520                 | 0.15140                |
| 13          | 47.4          | 1.93       | 1.79       | 0.14       | s          | 3          | (231)(321) | 0.1577                 | 0.15812                |
| 14          | 49.0          | 1.88       | 1.75       | 0.13       | s          | 3          | (402)      | 0.1680                 | 0.16723                |
| 15          | 49.8          | 1.85       | 1.72       | 0.13       | ss         | 3          | (004)      | 0.1733                 | 0.17266                |
| 16          | 54.7          | 1.69       | 1.61       | -          | s          | -          | -          | 0.2075                 | -                      |
| 17          | 56.2          | 1.64       | 1.53       | 0.11       | s          | 0.5        | (240)(420) | 0.2175                 | 0.21711                |
| 18          | 57.5          | 1.61       | 1.50       | 0.11       | s          | 1          | (124)(214) | 0.22695                | 0.22693                |
| 19          | 59.6          | 1.56       | 1.45       | 0.11       | st         | 1          | (304)      | 0.2425                 | 0.24244                |
| 20          | 60.7          | 1.53       | 1.42       | 0.11       | st         | 1          | (151)(511) | 0.2508                 | 0.25120                |

$$a = 10.08 \text{ kX}; c = 7.40 \text{ kX}; c/a = 0.734$$

$$\sin^2 \theta_{ber.} = 0.007754 (h^2 + k^2 + hk) + 0.010791 \cdot l^2$$

Präp. Nr. 10:  $K_3Pb_7P_3Cr_3O_{24}F_2$

=====

Tab. 6: Auswertung

| Lfd.<br>Nr. | A <sub>mm</sub> | d <sub>gef.</sub> | d <sub>Tab.</sub> | $\Delta d$ | J <sub>gef.</sub> | J <sub>Tab.</sub> | (h k l)    | $\sin^2 \theta_{gef.}$ | $\sin^2 \theta_{ber.}$ |
|-------------|-----------------|-------------------|-------------------|------------|-------------------|-------------------|------------|------------------------|------------------------|
| 1           | 23.3            | 3.90              | 3.43              | 0.47       | ss                | 2                 | -          | 0.03875                | -                      |
| 2           | 27.2            | 3.34              | 3.06              | 0.28       | s-m               | 3                 | (120)      | 0.0529                 | 0.0535                 |
| 3           | 29.9            | 3.04              | 2.80              | 0.24       | sst               | 10                | (121)(211) | 0.06395                | 0.06415                |
| 4           | 30.9            | 2.94              | 2.70              | 0.24       | m-st              | 6                 | (300)      | 0.0683                 | 0.0688                 |
| 5           | 39.4            | 2.31              | 2.14              | 0.17       | ss                | 1                 | (131)(311) | 0.1103                 | 0.1100                 |
| 6           | 40.9            | 2.23              | 2.06              | 0.17       | s                 | 1                 | (113)      | 0.11865                | 0.1185                 |
| 7           | 43.5            | 2.10              | 1.94              | 0.16       | st                | 3                 | (222)      | 0.1337                 | 0.1342                 |
| 8           | 44.7            | 2.04              | 1.88              | 0.16       | s                 | 1                 | (132)(312) | 0.1409                 | 0.1419                 |
| 9           | 46.0            | 1.99              | 1.84              | 0.15       | s                 | 6                 | (123)(213) | 0.1489                 | 0.1491                 |

Die Aufnahme ist schlecht zu vermessen.

$$a = 10.15 \text{ kX}; c = 7.46 \text{ kX}; c/a = 0.735$$

$$\sin^2 \theta_{ber.} = 0.007647 (h^2 + k^2 + hk) + 0.010618 \cdot l^2$$

Präp. Nr. 13:  $K_4Pb_6P_2Cr_4O_{24}F_2$

=====

Tab. 7: Auswertung

| Lfd.<br>Nr. | A <sub>mm</sub> | d <sub>gef.</sub> | d <sub>Tab.</sub> | $\Delta$ d   | J <sub>gef.</sub> | J <sub>Tab.</sub> | (h k l)             | $\sin^2 \theta_{gef.}$ | $\sin^2 \theta_{ber.}$ |
|-------------|-----------------|-------------------|-------------------|--------------|-------------------|-------------------|---------------------|------------------------|------------------------|
| 1           | 27.3            | 3.34              | 3.06              | 0.28         | s-m               | 3                 | (120)               | 0.0529                 | 0.05291                |
| 2           | 30.0            | 3.04              | 2.80<br>2.77      | 0.24<br>0.27 | sst               | 10                | (121)(211)<br>(112) | 0.06395                | 0.06341<br>0.06469     |
| 3           | 31.0            | 2.94              | 2.70              | 0.24         | m-st              | 6                 | (300)               | 0.0683                 | 0.06802                |
| 4           | 39.5            | 2.31              | -                 | -            | ss                | -                 | (302)(032)          | 0.1103                 | 0.11004                |
| 5           | 41.0            | 2.27              | 2.06              | 0.21         | ss                | 1                 | (113)<br>(400)      | 0.11865                | 0.11722<br>0.12093     |
| 6           | 43.5            | 2.10              | 1.94              | 0.16         | st                | 3                 | (222)               | 0.1331                 | 0.13272                |
| 7           | 44.7            | 2.05              | 1.88              | 0.17         | ss                | 1                 | (132)(312)          | 0.1403                 | 0.14027                |
| 8           | 46.0            | 2.00              | 1.84              | 0.16         | s-m               | 6                 | (123)(213)          | 0.1483                 | 0.14745                |
| 9           | 55.7            | 1.66              | 1.52              | 0.14         | s                 | 0.5               | (331)<br>(240)      | 0.2132                 | 0.21457<br>0.21162     |
| 10          | 56.8            | 1.63              | 1.50              | 0.13         | s                 | 1                 | (124)(214)          | 0.22115                | 0.22099                |
| 11          | 58.8            | 1.58              | 1.45              | 0.13         | m-st              | 1                 | (304)               | 0.23575                | 0.23610                |
| 12          | 59.9            | 1.55              | 1.42              | 0.13         | m-st              | 1                 | (151)(511)          | 0.2440                 | 0.24480                |

$$a = 10.21 \text{ kX}; c = 7.50 \text{ kX}; c/a = 0.735$$

$$\sin^2 \theta_{ber.} = 0.007558 (h^2 + k^2 + hk) + 0.010505 \cdot l^2$$

Präp. Nr. 12:  $K_5Pb_5PCr_5O_{24}F_2$

=====

Tab. 8: Auswertung

| Lfd.<br>Nr. | $\Delta_{mm}$ | $d_{gef.}$ | $d_{Tab.}$ | $\Delta d$ | $J_{gef.}$ | $J_{Tab.}$ | (h k l)        | $\sin^2 \theta_{gef.}$ | $\sin^2 \theta_{ber.}$ |
|-------------|---------------|------------|------------|------------|------------|------------|----------------|------------------------|------------------------|
| 1           | 27.0          | 3.38       | 3.06       | 0.32       | s-m        | 3          | (120)(210)     | 0.05175                | 0.05218                |
| 2           | 29.7          | 3.07       | 2.80       | 0.27       | sst        | 10         | (121)(211)     | 0.0627                 | 0.06260                |
| 3           | 30.7          | 2.97       | 2.70       | 0.27       | m-st       | 6          | (300)          | 0.0670                 | 0.0671                 |
| 4           | 39.0          | 2.34       | 2.14       | 0.20       | ss         | 1          | (131)(311)     | 0.10765                | 0.10731                |
| 5           | 40.7          | 2.25       | 2.06       | 0.19       | ss         | 1          | (113)<br>(400) | 0.1170                 | 0.1157<br>0.1193       |
| 6           | 43.0          | 2.13       | 1.94       | 0.19       | st         | 3          | (222)          | 0.1302                 | 0.1309                 |
| 7           | 44.3          | 2.07       | 1.88       | 0.19       | ss         | 1          | (132)(312)     | 0.1379                 | 0.1384                 |
| 8           | 45.5          | 2.02       | 1.84       | 0.18       | m          | 6          | (123)(213)     | 0.1452                 | 0.1455                 |
| 9           | 48.7          | 1.89       | 1.72       | 0.17       | ss         | 3          | (004)          | 0.1654                 | 0.1659                 |
| 10          | 58.4          | 1.59       | 1.45       | 0.14       | m-st       | 1          | (304)          | 0.23285                | 0.23295                |
| 11          | 59.6          | 1.56       | 1.42       | 0.14       | m-st       | 1          | (151)(511)     | 0.24175                | 0.2415                 |

$$a = 10.28 \text{ kX}; c = 7.55 \text{ kX}; c/a = 0.734$$

$$\sin^2 \theta_{ber.} = 0.007455 (h^2 + k^2 + hk) + 0.010366 \cdot l^2$$

Präp. Nr. 11:  $K_6Pb_4Cr_6O_{24}F_2$

=====

Tab. 9: Auswertung

| Lfd.<br>Nr. | A <sub>mm</sub> | d <sub>gef.</sub> | d <sub>Tab.</sub> | $\Delta d$ | J <sub>gef.</sub> | J <sub>Tab.</sub> | (h k l)    | $\sin^2 \theta_{gef.}$ | $\sin^2 \theta_{ber.}$ |
|-------------|-----------------|-------------------|-------------------|------------|-------------------|-------------------|------------|------------------------|------------------------|
| 1           | 26.4            | 3.44              | -                 | -          | ss                | -                 | (102)      | 0.0498                 | 0.04853                |
| 2           | 26.8            | 3.39              | 3.06              | 0.33       | s                 | 3                 | (120)(210) | 0.0514                 | 0.05179                |
| 3           | 28.8            | 3.16              | -                 | -          | ss                | -                 | ?          | 0.0593                 | ?                      |
| 4           | 29.7            | 3.06              | 2.77              | 0.29       | sst               | 4<br>10           | (112)      | 0.0631                 | 0.06333                |
| 5           | 30.4            | 2.99              | 2.70              | 0.29       | m                 | 6                 | (300)      | 0.0661                 | 0.06658                |
| 6           | 38.9            | 2.34              | 2.14              | 0.20       | m                 | 1                 | (131)(311) | 0.1076                 | 0.10646                |
| 7           | 42.8            | 2.14              | 1.94              | 0.20       | st                | 3                 | (222)      | 0.1296                 | 0.12991                |
| 8           | 45.3            | 2.02              | 1.84              | 0.18       | m                 | 6                 | (123)(213) | 0.1446                 | 0.14434                |
| 9           | 46.8            | 1.96              | 1.77              | 0.19       | s                 | 3                 | (140)(410) | 0.1539                 | 0.15536                |
| 10          | 47.7            | 1.92              | 1.75              | 0.17       | s                 | 3                 | (402)      | 0.1596                 | 0.15950                |
| 11          | 48.5            | 1.90              | 1.72              | 0.18       | s                 | 3                 | (004)      | 0.1647                 | 0.16454                |
| 12          | 55.8            | 1.66              | 1.50              | 0.16       | ss                | 1                 | (124)(214) | 0.2146                 | 0.21633                |
| 13          | 57.4            | 1.62              | 1.47              | 0.15       | ss                | 2                 | (502)      | 0.2262                 | 0.22609                |
| 14          | 58.3            | 1.59              | 1.45              | 0.14       | st                | 1                 | (304)      | 0.2328                 | 0.23113                |
| 15          | 59.3            | 1.57              | 1.42              | 0.15       | st                | 1                 | (151)(511) | 0.2402                 | 0.23962                |

$$a = 10.32 \text{ kX}; c = 7.58 \text{ kX}; c/a = 0.734$$

$$\sin^2 \theta_{ber.} = 0.007398 (h^2 + k^2 + hk) + 0.010284 \cdot l^2$$

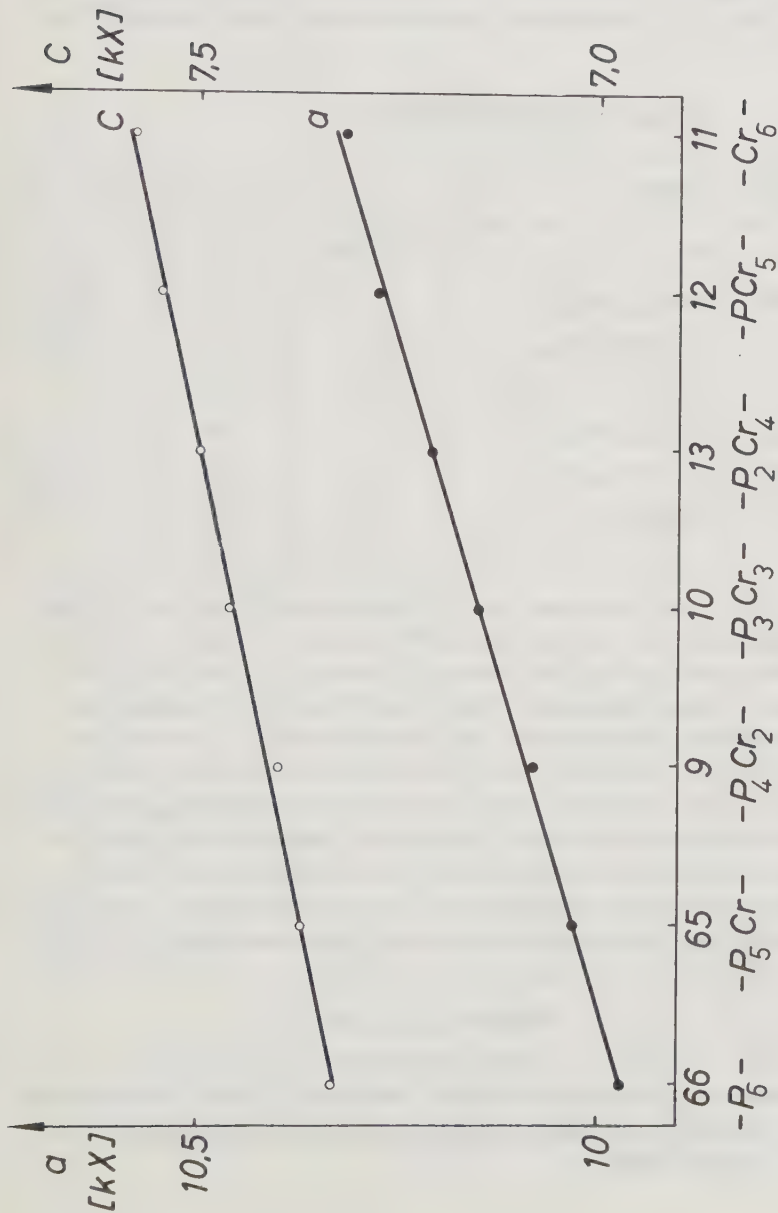


Abb. 3: Gitterkonst. chromathaltiger Apatite bei gleichzeitigem Ersatz von P durch Cr und Pb durch K (Präp. Nr. 66, 65, 9, 10, 13, 12, 11).

Nachfolgend soll der Gang der Gitterkonstanten in Abhängigkeit von der chemischen Zusammensetzung näher verfolgt werden:

Tab. 10: Gang der Gitterkonstanten

| Präp. Nr. | Formel                                                              | a [kX] | c [kX] | c/a   |
|-----------|---------------------------------------------------------------------|--------|--------|-------|
| 66        | $\text{Pb}_{10}\text{P}_6\text{O}_{24}\text{F}_2$                   | 9.97   | 7.33   | 0.735 |
| 65        | $\text{KPb}_9\text{P}_5\text{CrO}_{24}\text{F}_2$                   | 10.03  | 7.37   | 0.735 |
| 9         | $\text{K}_2\text{Pb}_8\text{P}_4\text{Cr}_2\text{O}_{24}\text{F}_2$ | 10.08  | 7.40   | 0.734 |
| 10        | $\text{K}_3\text{Pb}_7\text{P}_3\text{Cr}_3\text{O}_{24}\text{F}_2$ | 10.15  | 7.46   | 0.735 |
| 13        | $\text{K}_4\text{Pb}_6\text{P}_2\text{Cr}_4\text{O}_{24}\text{F}_2$ | 10.21  | 7.50   | 0.735 |
| 12        | $\text{K}_5\text{Pb}_5\text{PCr}_5\text{O}_{24}\text{F}_2$          | 10.28  | 7.55   | 0.734 |
| 11        | $\text{K}_6\text{Pb}_4\text{Cr}_6\text{O}_{24}\text{F}_2$           | 10.32  | 7.58   | 0.734 |

In Abb. 3 ist der Gang der Gitterkonstanten in der a- und c-Richtung bei fortlaufendem Ersatz des  $\text{P}^{5+}$  durch  $\text{Cr}^{6+}$  (gleichzeitig wird  $\text{Pb}^{++}$  durch  $\text{K}^+$  ersetzt) graphisch dargestellt. Erwartungsgemäß wird das Gitter mit zunehmendem Chromgehalt aufgeweitet. Die Vergrößerung der Elementarzelle erfolgt linear. Um diesen Sachverhalt deutlich zum Ausdruck zu bringen, wurde in nebenstehendem Diagramm der Ordinaten-Maßstab stark vergrößert. Dadurch wird auch die Streuung einzelner Meßpunkte, hervorgerufen wohl in der Hauptsache durch Meßfehler bei der Auswertung der zum Teil unscharfen Röntgenaufnahmen, scheinbar vergrößert.

#### Remissionskurven:

Abb. 4 und Abb. 5 geben die Remissionskurven der 7 hier behandelten Präparate wieder. Dargestellt ist die Remission in Prozenten, bezogen auf  $\text{MgO} = 100\%$ , in Abhängigkeit von der Wellenlänge  $\lambda$ .

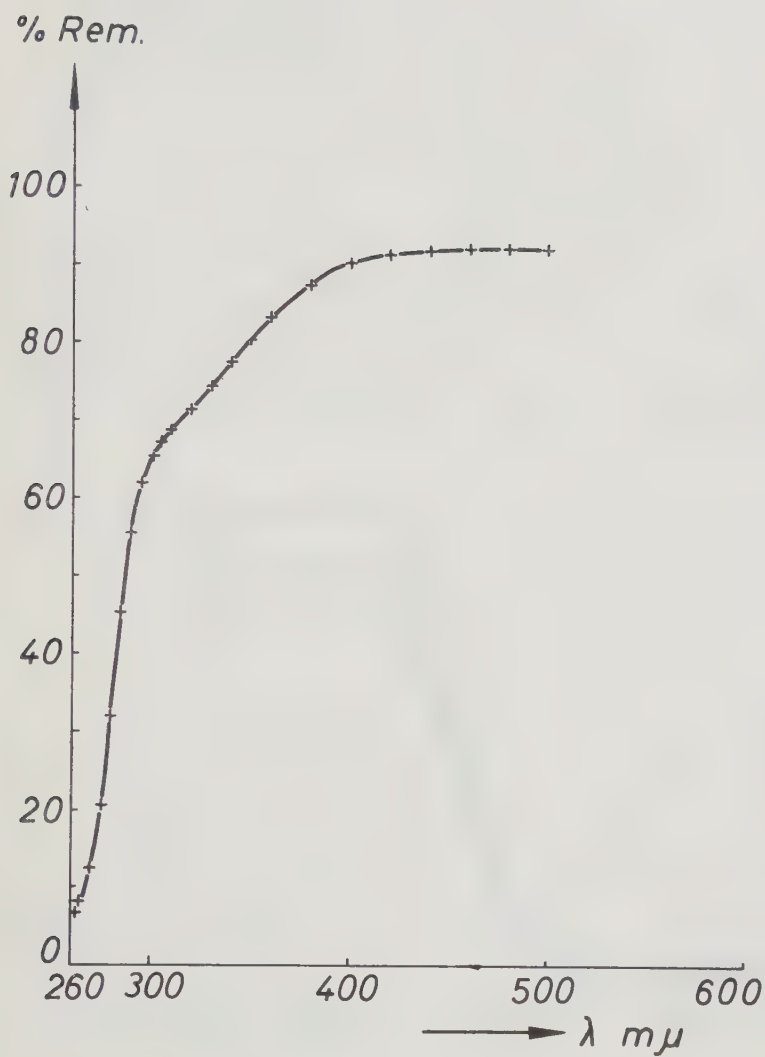


Abb. 4: Remissionskurve Präp. 66 -  $\text{Pb}_{10}\text{P}_6\text{O}_{24}\text{F}_2$ .

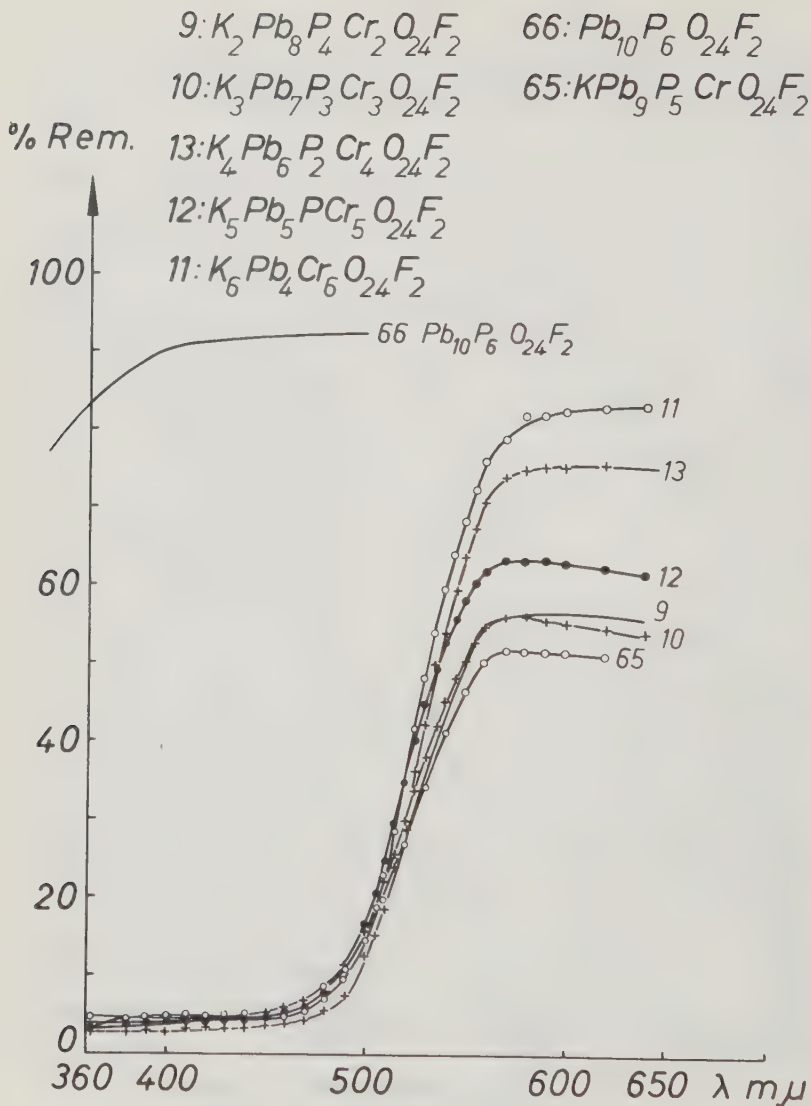


Abb. 5: Remissionskurven der Präp. 9-13, 66 u. 65.

Die Kurven, die nur eine Stufe aufweisen, zeigen, daß die Substanzen jeweils nur eine Phase mit einer charakteristischen Remissionskante enthalten. Die Kanten aller chromathaltigen Präparate liegen praktisch bei der gleichen Wellenlänge; ihre Lage scheint also von der Höhe des  $\text{Cr}^{6+}$ -Gehaltes weitgehend unabhängig zu sein. Die Stufenhöhe zeigt jedoch einen deutlichen Gang. Man kann leicht sehen, daß diese abnimmt mit zunehmendem P-Gehalt. In der Tat ist das P-freie Präparat am reinsten gelb, während zunehmender Phosphor-Gehalt eine Verfärbung nach grünlich-braun verursacht. Steigende Glühtemperatur scheint den gleichen Effekt zur Folge zu haben. Aus diesem Grunde liegt wohl der flache Ast der Kurve 12 unterhalb der Kurve 13, da Präp. 13 niedriger, Präp. 12 dagegen etwas höher geglüht wurde.

Die Glühtemperaturen waren:

|                  |             |
|------------------|-------------|
| für Präp. Nr. 65 | 800° - 810° |
| " " Nr. 9 u. 10  | über 900°   |
| " " Nr. 13       | 600° - 630° |
| " " Nr. 12       | 700° - 780° |
| " " Nr. 11       | 700° - 730° |

Auf den gleichen Sachverhalt war schon früher, nämlich bei den Na-Ca-P-Cr-Präparaten, hingewiesen worden. Dort waren die P-haltigen Substanzen gelbgrün bis grün gefärbt, wobei die Farbtiefe mit steigender Glühtemperatur und -dauer zunahm. Das P-freie Produkt blieb dort, auch bei stärkerem Glühen, ebenfalls rein gelb. Dieses übereinstimmende Verhalten beider Gruppen von Präparaten zwingt zu dem Schluß, daß das Chromat in Gegenwart von Phosphat leichter reduziert wird. Diese Reduktion kann offenbar leichter erfolgen, wenn die einzelnen Ausgangssubstanzen nebeneinander vorliegen, wenn sich also kein Apatit gebildet hat. In diesem Falle tritt die grüne Farbe des durch Reduktion aus dem Chromat gebildeten  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  stark hervor und bestimmt die Färbung der ganzen Mischung. Selbstverständlich nimmt die Reduktion des Chromates mit steigender Glühtemperatur und wachsender

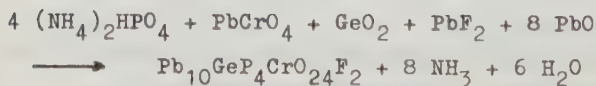
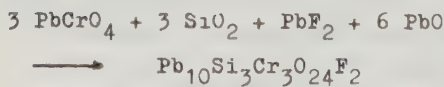
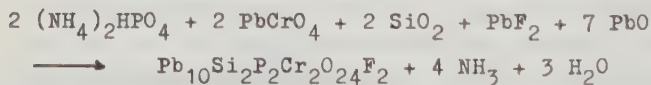
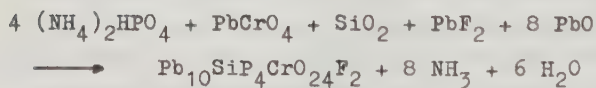
Phosphatmenge zu. Tritt dagegen Verbindungsbildung ein, so wird nur sehr wenig Chromat reduziert. Bei den Apatiten machen sich demnach die Reduktionsprodukte nur als geringe, den Farbton nur wenig ändernde "Verunreinigungen" bemerkbar, die aber zur Erniedrigung der Stufenhöhe der Remissionskurven führen.

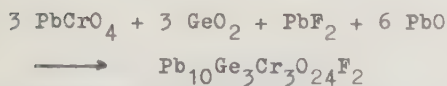
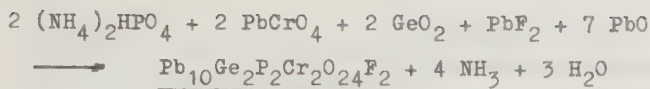
b) Wertigkeitsausgleich durch 4wertige Kationen 1. Art:

Bei einer Reihe weiterer Präparate sollte der Ladungsausgleich beim Ersatz des  $P^{5+}$  durch  $Cr^{6+}$  so erreicht werden, daß gleichzeitig für jedes  $Cr^{6+}$  ein weiteres P-Ion durch ein 4wertiges Ion ersetzt wird. Als 4wertige Ionen wurden  $Si^{4+}$  und  $Ge^{4+}$  eingebaut. (Tab.2: Präparate Nr. 15, 16, 17, 18, 19 und 20).

Die Darstellung der Verbindungen erfolgte wie üblich durch Glühen der Ausgangsstoffe bei  $700^{\circ}$  -  $800^{\circ}$  während einiger Stunden. Auch hier wurde jeweils 2mal geglüht. Alle diese Produkte sind stark gefärbt, und zwar je nach dem Chromatgehalt von orange-braun bis dunkelrotbraun.

Reaktionsgleichungen:





Von diesen 6 Präparaten wurden Pulveraufnahmen angefertigt. In allen Fällen haben sich Apatite gebildet. Um auch bei diesen den Gang der Gitterkonstanten aufzeigen zu können, wurden die Diagramme aller 3 Verbindungen der Germanium-Reihe durchgerechnet. Bei den Produkten mit Si sollte eine Ermittlung der Gitterkonstanten des P-freien Endgliedes ausreichen. Bloßer Vergleich der Debyeogramme zeigt aber eindeutig, daß den beiden übrigen Verbindungen die gleiche Struktur zugrundeliegt und daß auch hier die Gitterdimensionen zum P-freien Endglied hin zunehmen.

In folgenden Tabellen sei das Ergebnis der Strukturanalysen wiedergegeben.

Präp. Nr. 17:  $\text{Pb}_{10}\text{Si}_3\text{Cr}_3\text{O}_{24}\text{F}_2$

=====

Tab. 11: Auswertung

| Lfd.<br>Nr. | $A_{\text{mm}}$ | $d_{\text{gef.}}$ | $d_{\text{Tab.}}$ | $\Delta d$ | $J_{\text{gef.}}$ | $J_{\text{Tab.}}$ | (h k l)    | $\sin^2 \theta_{\text{gef.}}$ | $\sin^2 \theta_{\text{ber.}}$ |
|-------------|-----------------|-------------------|-------------------|------------|-------------------|-------------------|------------|-------------------------------|-------------------------------|
| 1           | 20.8            | 4.39              | -                 | -          | s                 | -                 | -          | 0.0308                        | -                             |
| 2           | 21.9            | 4.16              | -                 | -          | s                 | -                 | (111)      | 0.03415                       | 0.03387                       |
| 3           | 24.5            | 3.71              | 3.43              | 0.28       | ss                | 2                 | (002)      | 0.04285                       | 0.04282                       |
| 4           | 26.6            | 3.41              | -                 | -          | s                 | -                 | (102)      | 0.0506                        | 0.05054                       |
| 5           | 27.5            | 3.31              | 3.06              | 0.25       | m                 | 3                 | (120)(210) | 0.0541                        | 0.05406                       |
| 6           | 30.3            | 3.00              | 3.78              | 0.22       | sst               | 10                | (112)      | 0.0657                        | 0.06599                       |
| 7           | 31.3            | 2.92              | 2.70              | 0.22       | m                 | 6                 | (300)      | 0.0691                        | 0.06951                       |
| 8           | 39.5            | 2.31              | 2.14              | 0.17       | ss                | 1                 | (131)(311) | 0.11085                       | 0.11110                       |
| 9           | 41.3            | 2.21              | 2.06              | 0.15       | s                 | 1                 | (113)      | 0.12095                       | 0.11951                       |
| 10          | 43.9            | 2.08              | 1.94              | 0.14       | st                | 3                 | (222)      | 0.1361                        | 0.13549                       |
| 11          | 45.0            | 2.03              | 1.88              | 0.15       | m                 | 1                 | (132)(312) | 0.1428                        | 0.14322                       |
| 12          | 46.3            | 1.98              | 1.84              | 0.14       | m                 | 6                 | (123)(213) | 0.1508                        | 0.15040                       |
| 13          | 47.4            | 1.93              | 1.79              | 0.14       | s                 | 3                 | (231)(321) | 0.1577                        | 0.15744                       |
| 14          | 48.8            | 1.88              | 1.75              | 0.13       | m                 | 3                 | (402)      | 0.1667                        | 0.16638                       |
| 15          | 49.7            | 1.85              | 1.72              | 0.13       | s                 | 3                 | (004)      | 0.17265                       | 0.17126                       |
| 16          | 53.5            | 1.72              | 1.61              | 0.11       | ss                | 0.5               | (133)(313) | 0.1984                        | 0.19674                       |
| 17          | 54.6            | 1.69              | -                 | -          | ss                | -                 | -          | 0.2061                        | -                             |
| 18          | 55.9            | 1.66              | 1.53              | 0.13       | s                 | 0.5               | (240)(420) | 0.21535                       | 0.21624                       |
| 19          | 57.3            | 1.62              | 1.50              | 0.12       | s                 | 1                 | (124)(214) | 0.2255                        | 0.22533                       |
| 20          | 59.5            | 1.56              | 1.45              | 0.11       | st                | 1                 | (304)      | 0.24175                       | 0.24077                       |
| 21          | 60.5            | 1.54              | 1.42              | 0.12       | st                | 1.                | (151)(511) | 0.24925                       | 0.25012                       |

$$a = 10.10 \text{ kX}; c = 7.43 \text{ kX}; c/a = 0.736$$

$$\sin^2 \theta_{\text{ber.}} = 0.007723 (h^2 + k^2 + hk) + 0.010704 \cdot l^2$$

Präp. Nr. 18:  $\text{Pb}_{10}\text{GeP}_4\text{CrO}_{24}\text{F}_2$

=====

Tab. 12: Auswertung

| Lfd.<br>Nr. | $A_{\text{mm}}$ | $d_{\text{gef.}}$ | $d_{\text{Tab.}}$ | $\Delta d$ | $J_{\text{gef.}}$ | $J_{\text{Tab.}}$ | (h k l)    | $\sin^2 \theta_{\text{gef.}}$ | $\sin^2 \theta_{\text{ber.}}$ |
|-------------|-----------------|-------------------|-------------------|------------|-------------------|-------------------|------------|-------------------------------|-------------------------------|
| 1           | 21.0            | 4.34              | -                 | -          | ss                | -                 | (200)      | 0.0314                        | 0.03116                       |
| 2           | 22.0            | 4.14              | -                 | -          | ss                | -                 | (111)      | 0.0345                        | 0.03419                       |
| 3           | 24.6            | 3.70              | 3.43              | 0.34       | ss                | 2                 | (002)      | 0.0432                        | 0.04328                       |
| 4           | 26.7            | 3.40              | -                 | -          | s                 | -                 | (102)(012) | 0.0510                        | 0.05107                       |
| 5           | 27.5            | 3.31              | 3.06              | 0.25       | m                 | 3                 | (120)(210) | 0.0541                        | 0.05453                       |
| 6           | 30.2            | 3.01              | 2.80              | 0.21       | sst               | 10                | (121)(211) | 0.0653                        | 0.06535                       |
| 7           | 31.2            | 2.91              | 2.70              | 0.21       | m                 | 6                 | (300)      | 0.0696                        | 0.07011                       |
| 8           | 40.0            | 2.28              | -                 | -          | ss                | -                 | (302)(032) | 0.1136                        | 0.11339                       |
| 9           | 41.3            | 2.21              | 2.06              | 0.15       | s                 | 1                 | (113)      | 0.12095                       | 0.12075                       |
| 10          | 44.0            | 2.08              | 1.94              | 0.14       | st                | 3                 | (222)      | 0.1367                        | 0.13676                       |
| 11          | 45.1            | 2.03              | 1.88              | 0.15       | m                 | 1                 | (132)(312) | 0.1434                        | 0.14455                       |
| 12          | 46.6            | 1.96              | 1.84              | 0.12       | m                 | 6                 | (123)(213) | 0.1527                        | 0.15191                       |
| 13          | 47.2            | 1.94              | 1.80              | 0.14       | m                 | 3                 | (231)(321) | 0.1565                        | 0.15883                       |
| 14          | 49.0            | 1.87              | 1.75              | 0.12       | m                 | 3                 | (402)(042) | 0.1680                        | 0.16792                       |
| 15          | 49.8            | 1.85              | 1.72              | 0.13       | ss                | 3                 | (004)      | 0.1733                        | 0.17312                       |
| 16          | 53.5            | 1.72              | 1.60              | 0.12       | ss                | 0.5               | (133)(313) | 0.1984                        | 0.19865                       |
| 17          | 54.5            | 1.70              | -                 | -          | ss                | -                 | (501)(051) | 0.2054                        | 0.20557                       |
| 18          | 56.2            | 1.65              | 1.53              | 0.12       | m                 | 0.5               | (240)(420) | 0.2175                        | 0.21812                       |
| 19          | 57.4            | 1.61              | 1.50              | 0.11       | m                 | 1                 | (124)(214) | 0.2262                        | 0.22765                       |
| 20          | 59.7            | 1.56              | 1.45              | 0.11       | st                | 1                 | (304)(034) | 0.24325                       | 0.24323                       |
| 21          | 60.9            | 1.53              | 1.42              | 0.11       | st                | 1                 | (151)(511) | 0.25225                       | 0.25231                       |

$$a = 10.06 \text{ kX}; c = 7.39 \text{ kX}; c/a = 0.735$$

$$\sin^2 \theta_{\text{ber.}} = 0.00779 (h^2 + k^2 + hk) + 0.01082 \cdot l^2$$

Präp. Nr. 19:  $\text{Pb}_{10}\text{Ge}_2\text{P}_2\text{Cr}_2\text{O}_{24}\text{F}_2$

=====

Tab. 13: Auswertung

| Lfd.<br>Nr. | $A_{\text{mm}}$ | $d_{\text{gef.}}$ | $d_{\text{Tab.}}$ | $\Delta d$ | $J_{\text{gef.}}$ | $J_{\text{Tab.}}$ | (h k l)    | $\sin^2 \theta_{\text{gef.}}$ | $\sin^2 \theta_{\text{ber.}}$ |
|-------------|-----------------|-------------------|-------------------|------------|-------------------|-------------------|------------|-------------------------------|-------------------------------|
| 1           | 21.8            | 4.18              | -                 | -          | ss                | -                 | (111)      | 0.0338                        | 0.03377                       |
| 2           | 24.4            | 3.72              | 3.43              | 0.29       | ss                | 2                 | (002)      | 0.0425                        | 0.04280                       |
| 3           | 26.5            | 3.44              | -                 | -          | s                 | -                 | (102)(012) | 0.0502                        | 0.05049                       |
| 4           | 27.3            | 3.33              | 3.06              | 0.27       | m                 | 3                 | (120)(210) | 0.0533                        | 0.05383                       |
| 5           | 30.0            | 3.03              | 2.80              | 0.23       | sst               | 10                | (121)(211) | 0.0644                        | 0.06453                       |
| 6           | 31.0            | 2.93              | 2.70              | 0.23       | m                 | 6                 | (300)      | 0.0687                        | 0.06921                       |
| 7           | 39.8            | 2.29              | -                 | -          | ss                | -                 | (302)(032) | 0.1125                        | 0.11201                       |
| 8           | 41.1            | 2.22              | 2.06              | 0.16       | s                 | 1                 | (113)      | 0.1198                        | 0.11937                       |
| 9           | 43.6            | 2.10              | 1.94              | 0.16       | st                | 3                 | (222)      | 0.1343                        | 0.13508                       |
| 10          | 45.0            | 2.03              | 1.88              | 0.15       | m                 | 1                 | (132)(312) | 0.1428                        | 0.14277                       |
| 11          | 46.2            | 1.98              | 1.84              | 0.14       | m                 | 6                 | (123)(213) | 0.1502                        | 0.15013                       |
| 12          | 48.7            | 1.89              | 1.75              | 0.14       | m                 | 3                 | (402)(042) | 0.16605                       | 0.16584                       |
| 13          | 49.6            | 1.85              | 1.72              | 0.13       | s                 | 3                 | (004)      | 0.1720                        | 0.17120                       |
| 14          | 54.4            | 1.70              | -                 | -          | ss                | -                 | (501)      | 0.2047                        | 0.20295                       |
| 15          | 55.8            | 1.66              | 1.53              | 0.13       | s                 | 0.5               | (240)(420) | 0.2146                        | 0.21532                       |
| 16          | 57.3            | 1.62              | 1.50              | 0.12       | ss                | 1                 | (124)(214) | 0.2255                        | 0.22503                       |
| 17          | 59.4            | 1.56              | 1.45              | 0.11       | st                | 1                 | (304)      | 0.2410                        | 0.24041                       |
| 18          | 60.5            | 1.54              | 1.42              | 0.12       | st                | 1                 | (151)(511) | 0.24925                       | 0.24909                       |

$$a = 10.12 \text{ kX}; c = 7.43 \text{ kX}; c/a = 0.734$$

$$\sin^2 \theta_{\text{ber.}} = 0.00769 (h^2 + k^2 + hk) + 0.01070 \cdot l^2$$

Präp. Nr. 20:  $\text{Pb}_{10}\text{Ge}_3\text{Cr}_3\text{O}_{24}\text{F}_2$

=====

Tab. 14: Auswertung

| Lfd.<br>Nr. | A <sub>mm</sub> | d <sub>gef.</sub> | d <sub>Tab.</sub> | $\Delta d$ | J <sub>gef.</sub> | J <sub>Tab.</sub> | (h k l)             | $\sin^2 \vartheta_{\text{gef.}}$ | $\sin^2 \vartheta_{\text{ber.}}$ |
|-------------|-----------------|-------------------|-------------------|------------|-------------------|-------------------|---------------------|----------------------------------|----------------------------------|
| 1           | 26.5            | 3.43              | -                 | -          | ss                | -                 | (102)               | 0.0502                           | 0.04989                          |
| 2           | 27.0            | 3.37              | 3.06              | 0.31       | m                 | 3                 | (120)(210)          | 0.0521                           | 0.05271                          |
| 3           | 29.7            | 3.06              | 2.80              | 0.26       | sst               | 10                | (121)(211)          | 0.0631                           | 0.06330                          |
| 4           | 30.5            | 2.98              | 2.70              | 0.38       | m                 | 6                 | (300)               | 0.06655                          | 0.06777                          |
| 5           | 39.0            | 2.34              | 2.14              | 0.20       | ss                | 1                 | (131)(311)          | 0.1082                           | 0.10848                          |
| 6           | 41.0            | 2.23              | 2.06              | 0.17       | s                 | 1                 | (113)<br>(400)      | 0.1192                           | 0.11790<br>0.12050               |
| 7           | 43.2            | 2.12              | 1.94              | 0.18       | st                | 3                 | (222)               | 0.1320                           | 0.13272                          |
| 8           | 44.5            | 2.06              | 1.88              | 0.18       | m                 | 1                 | (132)(312)          | 0.1397                           | 0.14025                          |
| 9           | 45.8            | 2.00              | 1.84              | 0.16       | m                 | 6                 | (123)(213)          | 0.1477                           | 0.14802                          |
| 10          | 48.2            | 1.90              | 1.75              | 0.15       | m                 | 3                 | (402)               | 0.1628                           | 0.16284                          |
| 11          | 49.2            | 1.87              | 1.72              | 0.15       | s                 | 3                 | (004)               | 0.1693                           | 0.16944                          |
| 12          | 54.0            | 1.71              | -                 | -          | ss                | -                 | (142)(412)<br>(330) | 0.2019                           | 0.20050<br>0.20330               |
| 13          | 55.2            | 1.68              | 1.53              | 0.15       | m                 | 0.5               | (240)(420)          | 0.2104                           | 0.21084                          |
| 14          | 57.0            | 1.63              | 1.50              | 0.13       | s                 | 1                 | (124)(214)          | 0.2233                           | 0.22215                          |
| 15          | 58.1            | 1.60              | 1.47              | 0.13       | s                 | 2                 | (502)               | 0.23135                          | 0.23061                          |
| 16          | 58.9            | 1.58              | 1.45              | 0.13       | st                | 1                 | (304)               | 0.23725                          | 0.23721                          |
| 17          | 59.8            | 1.56              | 1.42              | 0.14       | st                | 1                 | (151)(511)          | 0.2440                           | 0.24402                          |

$$a = 10.23 \text{ kX}; c = 7.47 \text{ kX}; c/a = 0.730$$

$$\sin^2 \vartheta_{\text{ber.}} = 0.007484 (h^2 + k^2 + hk) + 0.010589 \cdot l^2$$

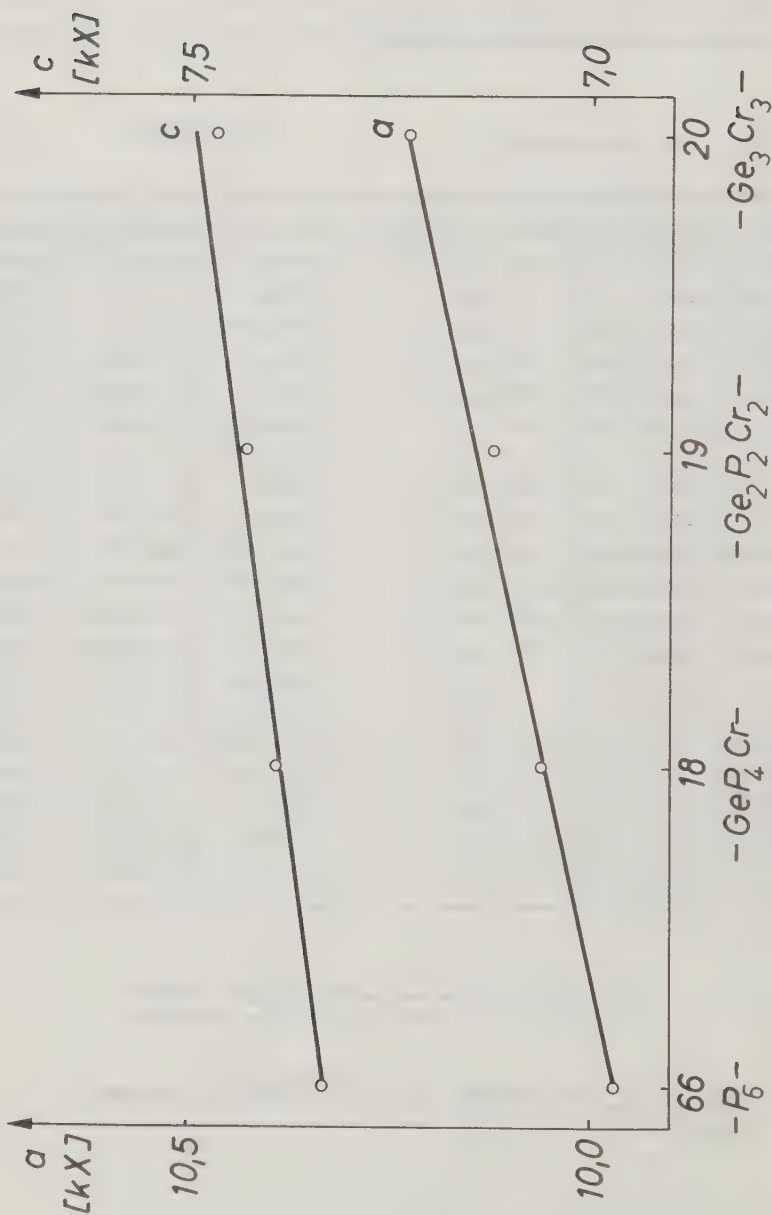


Abb. 6: Gitterkonst. chromathaltiger Apatite bei Austausch von P durch Cr und Ge

Tab. 15 und Abb. 6 geben den Gang der Gitterkonstanten a und c in Abhängigkeit von der chemischen Zusammensetzung wieder.

Tab. 15: Gang der Gitterkonstanten der Präp. Nr. 18, 19 und 20.

| Präp.<br>Nr. | Formel                                                                  | a [kX] | c [kX] | c/a   |
|--------------|-------------------------------------------------------------------------|--------|--------|-------|
| 66           | $\text{Pb}_{10}\text{P}_6\text{O}_{24}\text{F}_2$                       | 9.97   | 7.33   | 0.735 |
| 18           | $\text{Pb}_{10}\text{GeP}_4\text{CrO}_{24}\text{F}_2$                   | 10.06  | 7.39   | 0.735 |
| 19           | $\text{Pb}_{10}\text{Ge}_2\text{P}_2\text{Cr}_2\text{O}_{24}\text{F}_2$ | 10.12  | 7.43   | 0.734 |
| 20           | $\text{Pb}_{10}\text{Ge}_3\text{Cr}_3\text{O}_{24}\text{F}_2$           | 10.23  | 7.47   | 0.730 |

Der Anstieg der Gitterdimensionen, hervorgerufen durch die Gitteraufweitung infolge des Einbaues der größeren Ionen, erfolgt wiederum linear.

#### Remissionskurven:

Die Remissionskurven dieser Präparate sind infolge der starken Färbung der Präparate sehr wenig typisch und für eine genauere Auswertung nicht brauchbar. Auch hier beginnt der Anstieg bei allen Präparaten gleichartig, aber erst bei 500 m/μ. Es gibt keine exakte Kante, sondern einen allmählichen Anstieg. Die Kurven verlaufen mit zunehmender Farbintensität immer flacher und erreichen innerhalb des Meßbereiches nicht ihre obere Kante. Immerhin zeigen sie - zumindest im gegebenen Meßbereich - gleichmäßigen Anstieg ohne deutlich ausgeprägte zusätzliche Stufe, woraus man doch auf Abwesenheit weiterer Phasen mit eigenen Remissionskanten in diesen Produkten schließen kann.

c) Chemische Analyse:

Vom Präp. Nr. 11,  $K_6Pb_4Cr_6O_{24}F_2$ , sollte eine quantitative Gesamtanalyse darüber Aufschluß geben, ob Glühverluste aufgetreten sind.

Die Analyse wurde wie folgt durchgeführt:

Kalium: Bestimmung mit Kalignost.

Blei: Nach mehrmaligem Abrauchen mit konz.  $H_2SO_4$  Bestimmung als  $PbSO_4$ .

$CrO_4^{--}$ : Aufschluß mit einem Gemisch von  $Na_2CO_3$  und  $Na_2O_2$ , jodometrische Titration des Chromates (Zusatz von KJ-Lösung, dann Ansäuern mit verd.  $H_2SO_4$ , Titration des ausgeschiedenen Jods mit Natriumthiosulfat).

Fluorid: Zersetzung des Apatits mit verdünnter  $H_2SO_4$  bei  $138^{\circ} - 140^{\circ}$  (Thermometer in der Reaktionsflüssigkeit) in Gegenwart von  $SiO_2$ -Pulver (Quarz geglüht und in Wasser abgeschreckt, dann scharf gepulvert). Die gebildete Kieselfluorwasserstoffsäure  $H_2SiF_6$  wurde mit Wasserdampf übergetrieben. Nach Zusatz der gleichen Menge reinen Alkohols zum Destillat Titration nach Treadwell. Abweichend von dieser Methode wurde statt Phenolphthalein wegen des deutlicheren Umschlags Phenolrot als Indikator verwendet.

Analysenergebnisse:

|              | gefunden | eingewogen |
|--------------|----------|------------|
| K            | 13.08 %  | 13.05 %    |
| Pb           | 46.08 %  | 46.11 %    |
| $CrO_4^{--}$ | 38.80 %  | 38.72 %    |
| F            | 2.03 %   | 2.11 %     |
| Summe        | 99.99 %  | 99.99 %    |

Wie die ausgezeichnet übereinstimmenden Analysenergebnisse zeigen, sind keinerlei Verdampfungsverluste eingetreten. Bei der Berechnung der Analyse wurde aus dem Porzellantiegel in Lösung gegangenes  $\text{SiO}_2$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  von der Einwaage abgezogen.

## 2. Verbindungen mit Selenat:

Bei der Auswahl des Selens für den Phosphorersatz im Apatit war von vornherein den besonderen Verhältnissen Rechnung zu tragen. Die Selenate sind sehr starke Oxydationsmittel und geben schon beim Erhitzen an der Luft Sauerstoff ab, wobei sie in Selenite übergehen. Dieser Übergang ist beim  $\text{SrSeO}_4$  und  $\text{BaSeO}_4$  bei Rotglut quantitativ. Man muß daher schon bei der Darstellung der Ausgangssubstanzen große Behutsamkeit walten lassen, indem man sie z.B. nur bei niedriger Temperatur trocknet. Unangenehm ist auch der Gehalt an Kristallwasser vieler Selenate. Beim Glühen der Ausgangsmischungen müßte dieser Wassergehalt zur Folge haben, daß im gebildeten Apatit das gewünschte Halogen durch  $\text{OH}^-$  ersetzt wird, wodurch weitgehend undefinierte Verhältnisse geschaffen würden. Kristallwasser ist wohl beim  $\text{Na}_2\text{SeO}_4$  durch heißes Filtrieren - das Dekahydrat bildet sich erst unterhalb  $45^\circ$  - leicht auszuschließen, kann aber beim  $\text{CaSeO}_4$ , das mit  $2 \text{H}_2\text{O}$  kristallisiert, ohne Glühen kaum ausgeschaltet werden. Aus diesem Grunde wurde später auch  $\text{PbSeO}_4$  verwendet. Es hat sich gezeigt, daß trotzdem noch Schwierigkeiten auftreten, die nur durch besondere Vorsicht - und auch dann nicht vollständig - zu umgehen sind. Zur Prüfung der Ausgangsstoffe wurden auch von diesen Pulverdiagramme aufgenommen. Das Diagramm des  $\text{Na}_2\text{SeO}_4$  stimmt genau mit dem des  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  I überein (das  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  war heiß filtriert und bei  $80^\circ$  getrocknet worden). Beide Stoffe sind also isomorph. Da die Aufnahme des  $\text{Na}_2\text{SeO}_4$  sehr gut und scharf war, konnte angenommen werden, daß das Präparat als Ausgangssubstanz gut geeignet ist.

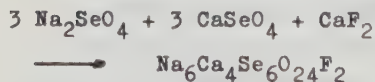
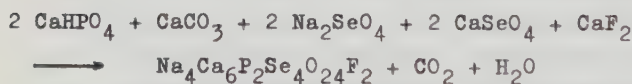
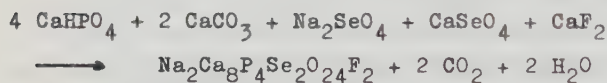
Das Diagramm des  $\text{CaSeO}_4$  wurde mit Aufnahmen von drei verschieden hoch geglähten Gips-Präparaten verglichen. Es war jedoch keine Übereinstimmung festzustellen. Entsprechende Literaturangaben konnten nicht gefunden werden.

Bei der Beurteilung der Produkte mit Selen zeigte sich ganz besonders der hohe Wert der Remissionsmessungen als Ergänzung zu den Pulverdiagrammen. Darüber wird bei den einzelnen Präparaten zu berichten sein.

a) Wertigkeitsausgleich durch einwertige Metallionen:

Da der Ionenradius des  $\text{Se}^{6+}$  mit dem des  $\text{P}^{5+}$  genau übereinstimmt ( $R = 0.35$ ), schien es zunächst nicht aussichtslos zu sein, die Darstellung eines Na-Ca-Selenatapatits zu versuchen (Präparate 21 - 23).

Reaktionsgleichungen



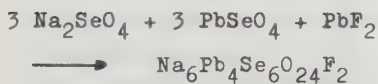
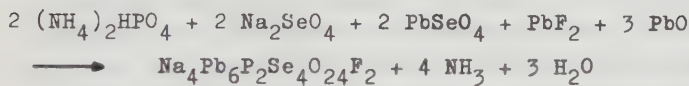
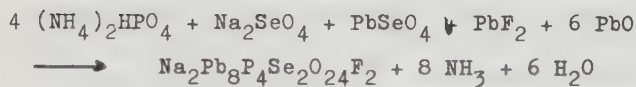
Die Mischungen wurden jeweils 2 - 4 Stunden bei  $700^\circ - 800^\circ$  gegläht. Die Endprodukte waren rein weiß. Die Strukturanalyse ergab aber, daß sich wahrscheinlich keine Apatitstruktur gebildet hatte. Wie sich später bei den anderen Präparaten mit Se herausstellte, dürfte die Glühtemperatur zu hoch gewesen sein.

Um die Gefahr der möglichen  $\text{O}_2$ -Abgabe beim Trocknen des  $\text{CaSeO}_4$  zu umgehen und definierte Ausgangsbedingungen zu haben,

wurde nun  $\text{PbSeO}_4$  dargestellt und dieses statt  $\text{CaSeO}_4$  zur Präparation von Apatiten herangezogen.

Darüber hinaus sollte versucht werden, ob Glühen in  $\text{O}_2$ -Atmosphäre bessere Ergebnisse liefert. Vergleich des Röntgendiagrammes eines Präparates, bei dem die Ausgangsmischung unter Einleiten von  $\text{O}_2$  in eine Quarzampulle eingeschmolzen und so geglüht worden war, mit dem eines zweiten, das wie bisher im bedeckten Tiegel an Luft getempert war, ergab in-  
dessen, daß kein Unterschied der Struktur vorlag. Auf Grund dieses Ergebnisses konnte wieder wie bei den früheren Präparaten im Tiegel geglüht werden.

Ausgangsprodukte und Reaktionsgleichungen:



Geglüht wurde einige Stunden bei durchschnittlich  $700^\circ$  (Präparate 24, 24a, 24b, 25 und 26).

Vergleich der Röntgendiagramme dieser Verbindungen mit einer Apatit-Aufnahme ließ zunächst vermuten, daß diesen eine dem Apatit sehr ähnliche Struktur zuzuordnen ist. Um eine Verbesserung zu erzielen, sollte Präp. 24 noch einmal getempert werden, und zwar  $2\frac{1}{2}$  Stunden bei  $1000^\circ - 1060^\circ$  (Präp. 24b). Die quantitative Auswertung der Diagramme erbrachte die Erkenntnis, daß nur teilweise Apatitstruktur entstanden war. Bei den später zu besprechenden Präparaten mit Si-Se bzw. Ge-Se stellte sich durch Kombination von Röntgendiagrammen und Remissionskurven heraus, daß zu hohe Glüh-  
temperatur eine Änderung der Kristallstruktur zur Folge hat.

Auf Grund dieser Erfahrung wurden auch hier Remissionskurven aufgenommen - Abb. 7 und Abb. 8. Sie wiesen zunächst mehrere nur schwer deutbare Kanten auf. Bei Variation der Darstellungsbedingungen für die folgenden Präparate konnte nun deren Einfluß auf die Gestalt der Remissionskurven verfolgt werden mit dem Ziel, die Stufe, die vermutlich dem Apatit zugehört, auf Kosten der anderen zu erhöhen bzw. allein zu erhalten.

Für diese Versuche wurde nur das Endglied der Reihe -  $\text{Na}_6\text{Pb}_4\text{Se}_6\text{O}_{24}\text{F}_2$  - herangezogen, da wohl infolge des gleichen Ionenradius von  $\text{P}^{5+}$  und  $\text{Se}^{6+}$  vollständige isomorphe Vertretbarkeit der beiden Ionen angenommen werden darf. Die Remissionskurve - Abb. 7 - des Präp. Nr. 48, das 7 Stunden bei  $700^\circ$  geglüht war, zeigt bei etwa  $305 \text{ m}/\mu$  eine kleine Kante. Das Röntgendiagramm dieses Präparates zeigt nicht Apatitstruktur an. Es wird aber vermutet, daß die niedrige Stufe vorhandenem Apatit zuzuordnen ist. Sie soll also durch Änderung der Darstellungsbedingungen angehoben und damit die Menge des Apatits vergrößert werden. Es ist weiterhin anzunehmen, daß infolge  $\text{O}_2$ -Abgabe Zersetzung des Selenats - Bildung von Selenit - eintrat und deswegen sich kein reiner Apatit gebildet hat. Also war die Glühtemperatur zu hoch. Ein weiteres Präparat - Nr. 57 -, das 3 Stunden bei  $600^\circ$  geglüht war, ergibt eine Kurve mit 3 Kanten, von denen die erste vermutlich nicht umgesetztem Selenat und die dritte dem gleichen Zersetzungsprodukt wie bei Kurve 48 zuzuschreiben sein dürfte. Die mittlere Stufe ist schwer zu deuten. Sie kann nur auf irgendwelche Zwischenprodukte zurückzuführen sein. Dieses Präparat Nr. 57 wurde daraufhin noch einmal  $2\frac{1}{2}$  Stunden bei  $650^\circ$  (kurz  $670^\circ$ ) geglüht (Präp. Nr. 57a). Die neue Kurve zeigt nun, daß es so tatsächlich gelang, die kleine Stufe der Kurve 48 zu vergrößern, also den vermuteten Apatitanteil im Reaktionsprodukt zu erhöhen. Von dem Präparat 57 a wurde ein Röntgendiagramm angefertigt. Ergebnis: Teilweise Apatitstruktur. Es sind aber Fremddlinien vorhanden (siehe weiter unten bei Präp. Nr. 59).

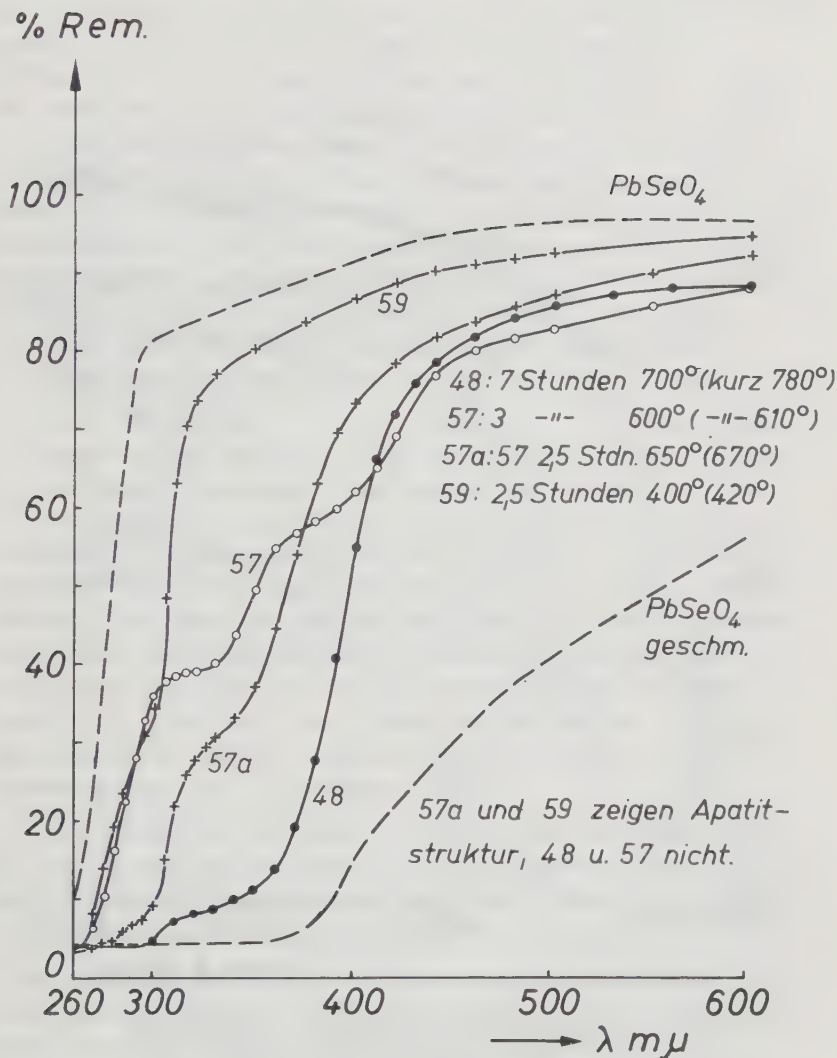


Abb. 7: Remissionskurven der Präp. 48, 57, 57a, 59,  $PbSeO_4$  und  $PbSeO_4$  geschm.



% Rem.

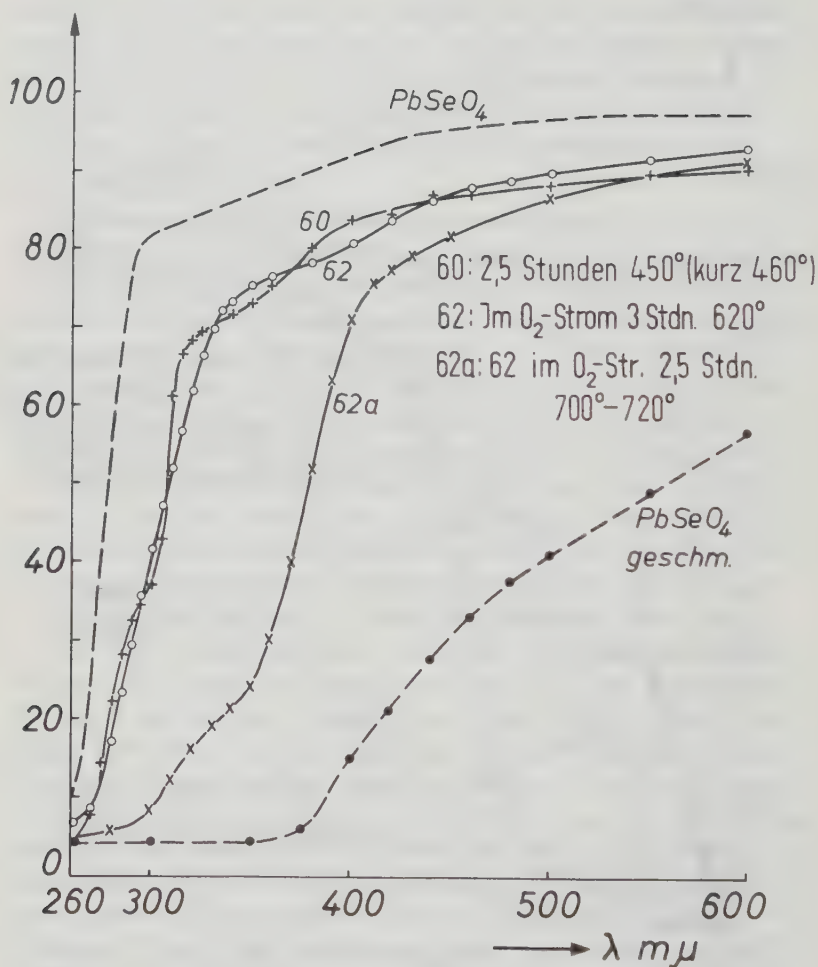


Abb. 8: Remissionskurven der Präp. 60, 62, 62a,  $PbSeO_4$  und  $PbSeO_4$  geschm.



Gleichzeitig läßt aber die Remissionskurve darauf schließen, daß schon ein großer Anteil Zersetzungsprodukt vorliegt. So wurde bei noch tieferer Temperatur ge-  
glüht: Präp.Nr. 59:  $2\frac{1}{2}$  Stunden bei  $400^{\circ}$  (kurz  $420^{\circ}$ ). Die Remissionskurve besitzt 2 Kanten, von denen die erste bei etwa  $280 \text{ m}/\mu$  unumgesetztem Selenat und die zweite bei etwa  $305 \text{ m}/\mu$  gebildetem Apatit entsprechen dürfte. Das Debye-Scherrer-Diagramm dieser Verbindung wurde ausgemessen und die  $\sin^2 \theta$ -Werte berechnet. Auch danach scheint sich Apatit gebildet zu haben, doch liegen noch zahlreiche Fremmlinien vor, die nach der in dieser Arbeit angewandten Methode nicht zu indizieren sind. Aus den Linien, deren  $\sin^2 \theta_{\text{gef.}}$  und  $\sin^2 \theta_{\text{ber.}}$  übereinstimmen, wurden auch Gitterkonstanten ermittelt:  $a = 10.15 \text{ kX}$ ;  $c = 7.46 \text{ kX}$ ;  $c/a = 0.735$ .

Dieser Befund ist aber, wie oben ausgeführt, im Einklang mit den Remissionskurven, die sowohl bei Präparat Nr. 57a, als auch bei Präp.Nr. 59 die Anwesenheit zweier Phasen bewiesen.  $2\frac{1}{2}$ -ständiges Glühen bei  $450^{\circ}$  ändert den Verlauf der Kurve im unteren Teil nur unwesentlich (Präp.Nr. 60), während eine kleine Stufe bei etwa  $360 \text{ m}/\mu$  schon beginnende Zersetzung andeutet. Auch eine Präparation im Sauerstoffstrom führte bei dieser Verbindung nicht zum Ziel (Präparate 61, 62 und 62a). Nach diesen Erfahrungen scheint es sehr schwierig zu sein, einen reinen Apatit der Zusammensetzung  $\text{Na}_6\text{Pb}_4\text{Se}_6\text{O}_{24}\text{F}_2$  zu präparieren.

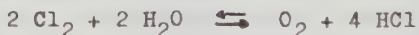
Zum Beweis für die Annahme, daß bei höherer Glüh-temperatur Zersetzung der Selenate unter  $\text{O}_2$ -Abgabe erfolgt, sollte  $\text{SeO}_4^{--}$  neben  $\text{SeO}_3^{--}$  quantitativ bestimmt werden. Dazu war es nötig, eine eigene Analysenmethode auszuarbeiten.

Die Methode beruht auf der Tatsache, daß Selensäure und Selenate aus  $\text{HCl}$  aktives Chlor in Freiheit setzen. Dieses wurde in einem inerten Gasstrom - hier ein Gemisch von Stickstoff und Argon - der gleichzeitig das Zurücksteigen der vorgelegten Absorptionsflüssigkeit verhindern sollte,

in KJ-Lösung übergetrieben. Das freigemachte Jod konnte dann mit n/10-Natriumthiosulfatlösung titriert werden (Apparatur s. Abb. 9).

#### Beschreibung der Methode:

In das Kölbchen A (Abb. 9) wurde die Substanz, deren Gehalt an  $\text{SeO}_4^{--}$  bestimmt werden sollte, eingewogen. Nachdem die Vorlage B mit 200 ml KJ-Lösung (2 g festes KJ) beschickt war, wurde aus dem Tropftrichter C rauchende (36 %ige) HCl auf die Substanz gebracht und der Gasstrom angestellt. Das Ansatzstück D der Vorlage enthielt auf etwas Glaswolle kleine Glaskügelchen, die nach oben wiederum durch einen Glaswolle-Stopfen abgeschlossen waren. Auf diese Glaswolle wurden KJ-Kristalle und einige Tropfen Wasser gegeben, so daß die Lösung den Raum zwischen den Glaskugeln erfüllte. Nun wurde der Kühler angestellt und die Lösung erhitzt, und zwar nur so stark, daß sich der größte Teil der überdestillierten Flüssigkeit schon im Spritzerfänger wieder kondensierte. Bei zu raschem Destillieren geht nämlich  $\text{H}_2\text{SeO}_4$  bzw.  $\text{H}_2\text{SeO}_3$  über, die ebenfalls Jod freimachen. Die Werte würden dann zu hoch ausfallen. Rauchende HCl ist deswegen nötig, weil sonst etwas Chlor nach der Reaktion des Deacon-Gleichgewichts



mit Wasserdampf reagieren würde. Durch Erhöhung der HCl-Konzentration in der Apparatur, die außerdem noch möglichst klein zu wählen ist, wird das obige Gleichgewicht nach links verschoben. Nach 30 Min. vorsichtigen Destillierens wurden der Kühler und das Ansatzrohr gut ausgespritzt und dann nach Abkühlen der Vorlage unter der Wasserleitung das ausgeschiedene Jod titriert. Gegen Schluß der Titration kamen einige ml Stärkelösung hinzu.

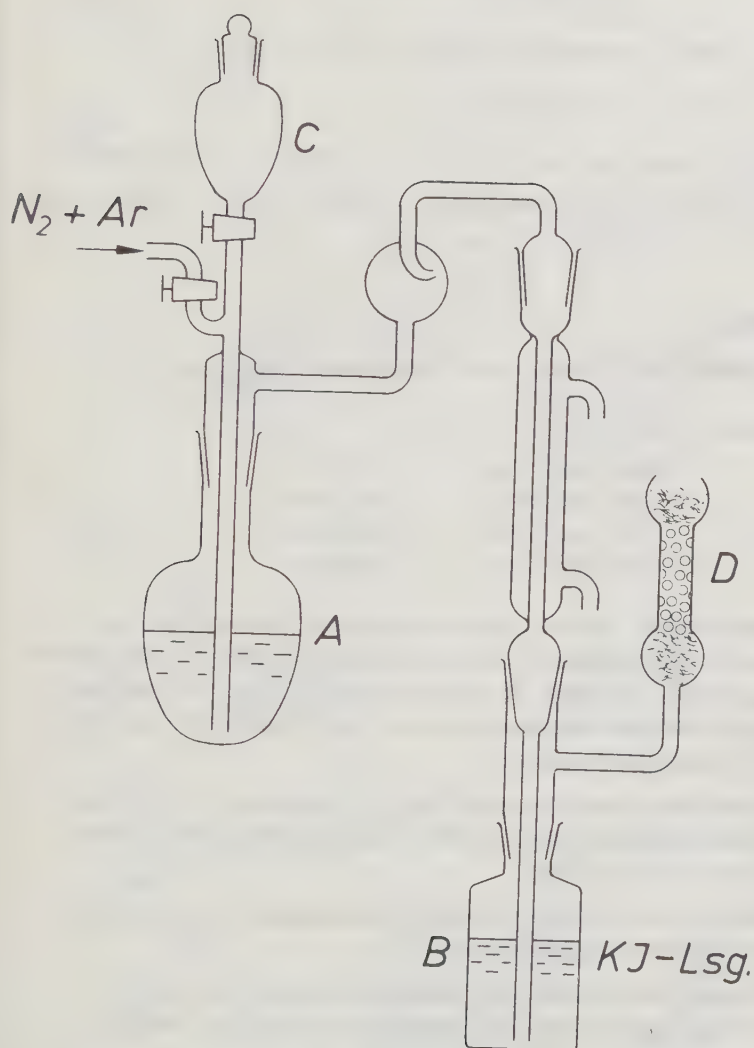
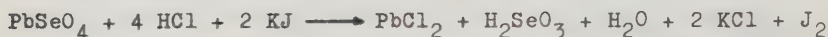
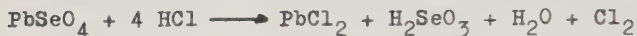


Abb. 9: Apparatur zur  $\text{SeO}_4^{2-}$ -Bestimmung.

Reaktionsgleichungen:



Ergebnisse:

Theoretischer  $\text{SeO}_4^{--}$ -Gehalt der Präparate: 46.05 %

Experimentell gefunden:

|               |        |
|---------------|--------|
| Präp. Nr. 59: | 45.6 % |
| " Nr. 60:     | 45.4 % |
| " Nr. 57a:    | 37.0 % |
| " Nr. 48:     | 29.5 % |

Diese Ergebnisse können als hinreichender Beweis für die Richtigkeit der Annahme, daß bei starkem Glühen  $\text{O}_2$  abgegeben wird, angesehen werden. In nebenstehender Abb. 10 sind bei den entsprechenden Remissionskurven die analytisch ermittelten  $\text{SeO}_4^{--}$ -Gehalte vermerkt.

Aus dem fast theoretischen Wert in Präp.Nr. 59 ist auch zu ersehen, daß die erste Stufe tatsächlich unumgesetztem Selenat entsprechen muß.

Fluorid wurde in den Präparaten qualitativ mit Zirkon-Alizarin-Papier nachgewiesen.

Daß durch den großen Überschuß an Selenat kein Fluor ausgetrieben wird, wurde wie folgt gezeigt: In einen Nittiegel kam viel  $\text{CaSeO}_4$  neben wenig  $\text{PbF}_2$  (Mengen etwa entsprechend den Einwaagen für die Apatite). Das Gemisch wurde über dem Bunsenbrenner geglüht und in die aufsteigenden Dämpfe ein nasses Zirkon-Alizarin-Papier gehalten. Keine Gelbfärbung!

% Rem.

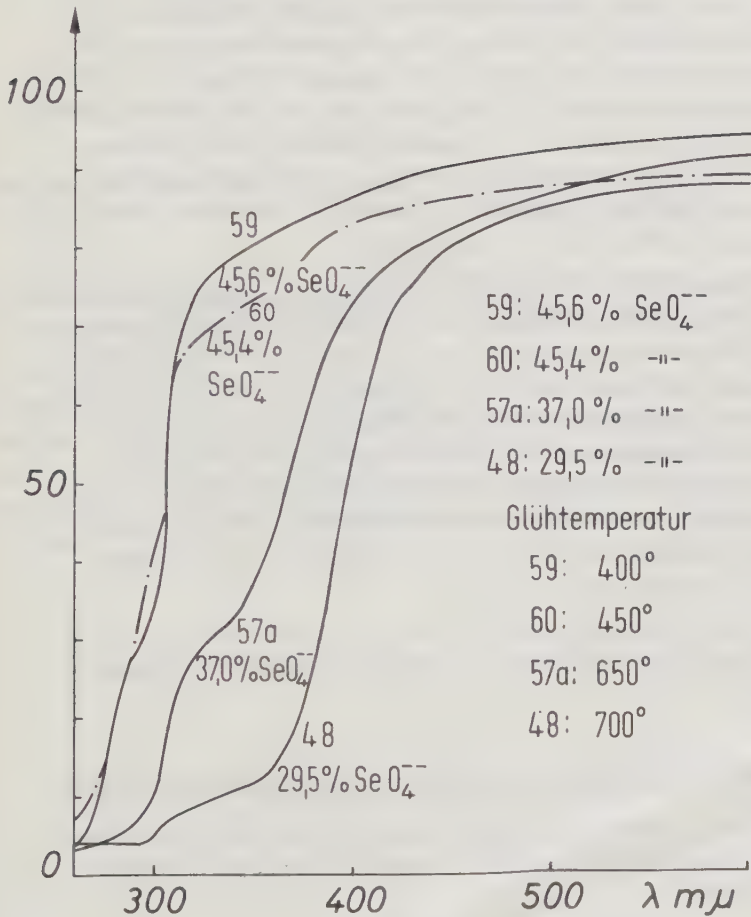
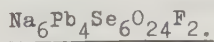


Abb. 10: Rem.-Kurven und  $\text{SeO}_4^{--}$  - Gehalt -  
Präp. Nr. 59, 60, 57a, 48



Die quantitative Fluorbestimmung nach der beim Chromatapatit beschriebenen Methode gelang nicht, da  $\text{H}_2\text{SeO}_4$  überdestillierte. Die getrennte Bestimmung der Gesamtmenge übergangener Säure mit KOH und der Selensäure allein (Zugabe von KJ-Lösung, Titration des ausgeschiedenen Jods mit n/10-Thiosulfatlösung) in aliquoten Teilen des Destillates gab zu ungenauen Werten. Die Fluorbestimmung nach Oscherowitsch<sup>31)</sup> - kolorimetrische Messung der Entfärbung des Aluminium-Aluminonsalzes durch Fluorid - erbrachte ebenfalls keine befriedigenden Ergebnisse.

Eine Möglichkeit, den Apatit  $\text{Na}_6\text{Pb}_4\text{Se}_6\text{O}_{24}\text{F}_2$  rein darzustellen, bestünde höchstens noch darin, das Ausgangsgemisch unter hohem Sauerstoffdruck im Autoklaven auf höhere Temperatur zu erhitzen. Das würde jedoch über den Rahmen dieser Arbeit hinausgehen. Hier hat sich jedenfalls gezeigt, daß bei  $400^\circ$  wohl noch keine Zersetzung eintritt, aber andererseits noch unumgesetztes Ausgangsmaterial vorhanden ist. Bei  $450^\circ$  ist ebenfalls noch Ausgangsmaterial festzustellen, gleichzeitig sind jedoch schon die Zersetzungsprodukte nachweisbar.

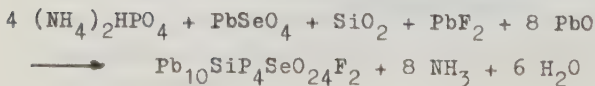
Nach der Pulveraufnahme bringt die Verwendung von  $\text{K}_2\text{SeO}_4$  statt  $\text{Na}_2\text{SeO}_4$  keinen Vorteil.  $\text{K}_2\text{SeO}_4$  ist außerdem hygroskopisch.

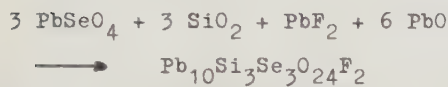
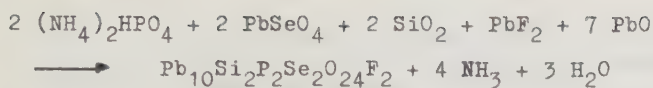
#### b) Wertigkeitsausgleich durch 4-wertige Kationen 1.Art:

Wie bei den Versuchen mit Chromat sollte auch hier der Ersatz von zwei  $\text{P}^{5+}$  durch  $\text{Se}^{6+}$  und  $\text{Si}^{4+}$  bzw.  $\text{Ge}^{4+}$  untersucht werden.



#### Reaktionsgleichungen:





Die Mischungen wurden jeweils 1 - 1<sup>1</sup>/<sub>2</sub> Stunden bei 700° - 750°  
geglüht.

Die Pulverdiagramme zeigen für alle 3 Verbindungen Apatit-  
struktur. Ausgewertet wurde nur die Aufnahme der P-freien  
Substanz (Präp. Nr. 29).

Die Remissionskurve von Präparat Nr. 29 (Abb. 11) besitzt  
deutlich 2 Kanten. Die Beschreibung und Deutung dieser Kurve  
und der darauf zurückgehende weitere Verlauf der Versuche  
sollen im folgenden zusammen mit den Se-Ge-Verbindungen ge-  
bracht werden, da sich die beiden Versuchsreihen vollkommen  
gleichen.

Präp. Nr. 29:  $\text{Pb}_{10}\text{Si}_3\text{Se}_3\text{O}_{24}\text{F}_2$

=====

Tab. 16: Auswertung

| Lfd.<br>Nr. | A <sub>mm</sub> | d <sub>gef.</sub> | d <sub>Tab.</sub> | $\Delta d$ | J <sub>gef.</sub> | J <sub>Tab.</sub> | (h k l)        | $\sin^2 \theta_{\text{gef.}}$ | $\sin^2 \theta_{\text{ber.}}$ |
|-------------|-----------------|-------------------|-------------------|------------|-------------------|-------------------|----------------|-------------------------------|-------------------------------|
| 1           | 20.8            | 4.38              | -                 | -          | s                 | -                 | -              | 0.0308                        | -                             |
| 2           | 21.7            | 4.20              | -                 | -          | s                 | -                 | (111)          | 0.0335                        | 0.03365                       |
| 3           | 24.4            | 3.73              | 3.43              | 0.30       | ss                | 2                 | (002)          | 0.0425                        | 0.04247                       |
| 4           | 26.5            | 3.43              | -                 | -          | s                 | -                 | (102)          | 0.0502                        | 0.05015                       |
| 5           | 27.4            | 3.31              | 3.06              | 0.25       | m                 | 3                 | (120)(210)     | 0.0537                        | 0.05375                       |
| 6           | 30.2            | 3.01              | 2.77              | 0.24       | sst               | 10                | (112)          | 0.0653                        | 0.06551                       |
| 7           | 31.0            | 2.93              | 2.70              | 0.23       | m-st              | 6                 | (300)          | 0.0687                        | 0.06909                       |
| 8           | 39.6            | 2.30              | 2.14              | 0.16       | ss                | 1                 | (131)(311)     | 0.1114                        | 0.11043                       |
| 9           | 41.2            | 2.21              | 2.06              | 0.15       | s                 | 1                 | (113)<br>(400) | 0.1204                        | 0.11860<br>0.12285            |
| 10          | 43.5            | 2.10              | 1.94              | 0.16       | st                | 3                 | (222)          | 0.1337                        | 0.13461                       |
| 11          | 44.7            | 2.05              | 1.88              | 0.17       | s-m               | 1                 | (132)(312)     | 0.1409                        | 0.14229                       |
| 12          | 46.0            | 1.99              | 1.84              | 0.15       | s-m               | 6                 | (123)(213)     | 0.1489                        | 0.14931                       |
| 13          | 46.8            | 1.96              | 1.79              | 0.17       | m                 | 3                 | (231)(321)     | 0.1539                        | 0.15650                       |
| 14          | 48.5            | 1.89              | 1.75              | 0.14       | m                 | 3                 | (402)          | 0.1648                        | 0.16532                       |
| 15          | 49.4            | 1.86              | 1.72              | 0.14       | s                 | 3                 | (004)          | 0.1707                        | 0.16989                       |
| 16          | 53.0            | 1.74              | 1.61              | 0.13       | ss                | 0.5               | (133)(313)     | 0.1949                        | 0.19538                       |
| 17          | 54.3            | 1.70              | -                 | -          | s                 | -                 | (142)(412)     | 0.2040                        | 0.20371                       |
| 18          | 55.9            | 1.66              | 1.53              | 0.13       | s                 | 0.5               | (240)(420)     | 0.21535                       | 0.21498                       |
| 19          | 57.5            | 1.61              | 1.50              | 0.11       | s                 | 1                 | (124)(214)     | 0.22695                       | 0.22363                       |
| 20          | 59.4            | 1.56              | 1.45              | 0.11       | st                | 1                 | (304)          | 0.2410                        | 0.23900                       |
| 21          | 60.4            | 1.54              | 1.42              | 0.12       | st                | 1                 | (151)(511)     | 0.2485                        | 0.24864                       |

$$a = 10.13 \text{ kX}; c = 7.46 \text{ kX}; c/a = 0.736$$

$$\sin^2 \theta_{\text{ber.}} = 0.007678 (h^2 + k^2 + hk) + 0.010618 \cdot l^2$$

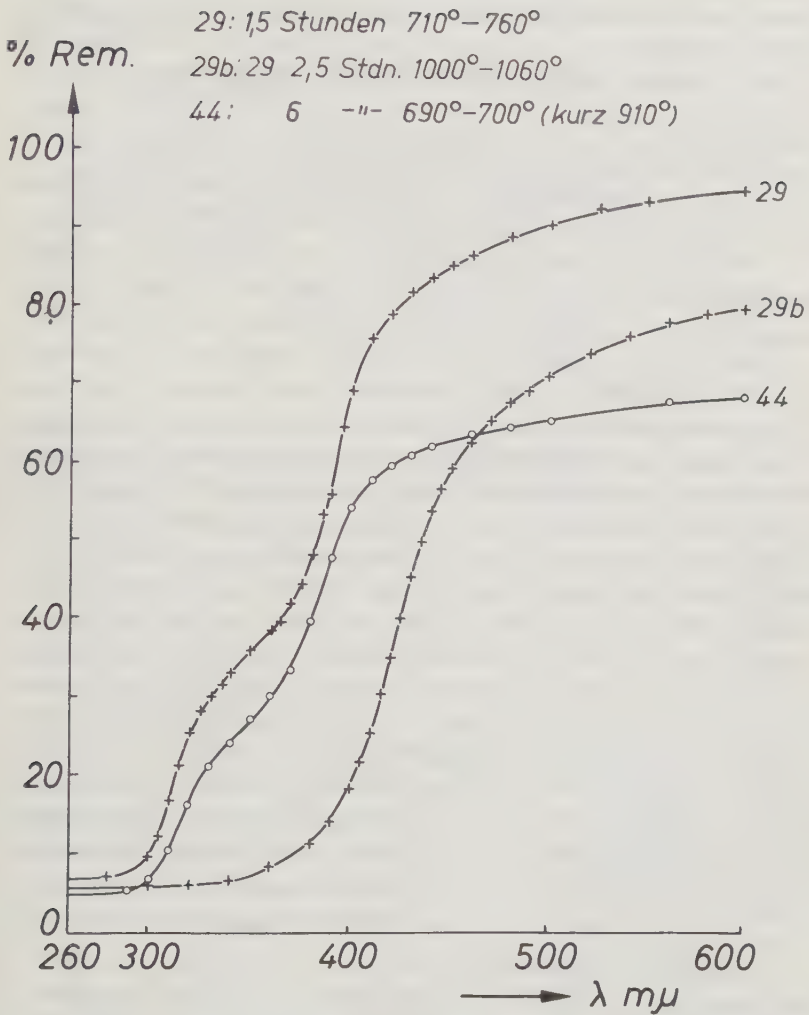
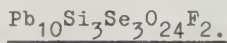
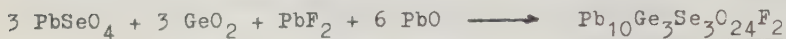


Abb. 11: Remissionskurven der Präp. 29, 29b u. 44 -



Se<sup>6+</sup> und Ge<sup>4+</sup>:

In dieser Reihe wurde nur das P-freie Schlußglied dargestellt:



Der Ansatz wurde, wie im allgemeinen Abschnitt "Darstellungsmethode" beschrieben, weiterverarbeitet und 1<sup>3</sup>/<sub>4</sub> Stunden bei 700° geglüht (Präparat Nr. 30). Das Pulverdiagramm beweist auch für diese Substanz Apatitgitter.

Präparat Nr. 30:  $\text{Pb}_{10}\text{Ge}_3\text{Se}_3\text{O}_{24}\text{F}_2$

Tab. 17: Auswertung

| Lfd. Nr. | A <sub>mm</sub> | d <sub>gef.</sub> | d <sub>Tab.</sub> | Δ d  | J <sub>gef.</sub> | J <sub>Tab.</sub> | (h k l)        | sin <sup>2</sup> ν <sub>gef.</sub> | sin <sup>2</sup> ν <sub>ber.</sub> |
|----------|-----------------|-------------------|-------------------|------|-------------------|-------------------|----------------|------------------------------------|------------------------------------|
| 1        | 24.3            | 3.76              | 3.43              | 0.33 | ss                | 2                 | (002)          | 0.0418                             | 0.04202                            |
| 2        | 27.2            | 3.36              | 3.06              | 0.30 | m                 | 3                 | (120)(210)     | 0.0525                             | 0.05209                            |
| 3        | 29.7            | 3.07              | 2.80              | 0.27 | sst               | 10                | (121)(211)     | 0.0627                             | 0.06259                            |
| 4        | 30.5            | 2.99              | 2.70              | 0.29 | st                | 6                 | (300)          | 0.0661                             | 0.06697                            |
| 5        | 41.0            | 2.23              | 2.06              | 0.17 | s                 | 1                 | (113)<br>(400) | 0.11865                            | 0.11687<br>0.11906                 |
| 6        | 43.3            | 2.11              | 1.94              | 0.17 | st                | 3                 | (222)          | 0.1320                             | 0.13131                            |
| 7        | 44.5            | 2.06              | 1.88              | 0.18 | s                 | 1                 | (132)(312)     | 0.1391                             | 0.13875                            |
| 8        | 45.5            | 2.01              | 1.84              | 0.17 | m                 | 6                 | (123)(213)     | 0.1452                             | 0.14663                            |
| 9        | 48.2            | 1.91              | 1.75              | 0.16 | m                 | 3                 | (402)          | 0.1622                             | 0.16108                            |
| 10       | 49.2            | 1.87              | 1.72              | 0.15 | s                 | 3                 | (004)          | 0.16865                            | 0.16808                            |
| 11       | 55.3            | 1.68              | 1.52              | 0.16 | m                 | 0.5               | (331)          | 0.2104                             | 0.21141                            |
| 12       | 56.6            | 1.64              | 1.50              | 0.14 | s                 | 1                 | (124)(214)     | 0.2197                             | 0.22017                            |
| 13       | 57.7            | 1.61              | 1.47              | 0.14 | s                 | 2                 | (502)          | 0.2277                             | 0.22805                            |
| 14       | 58.7            | 1.59              | 1.45              | 0.14 | st                | 1                 | (304)          | 0.2350                             | 0.23505                            |
| 15       | 59.6            | 1.56              | 1.42              | 0.14 | st                | 1                 | (151)(511)     | 0.24175                            | 0.24118                            |

$$\underline{a = 10.29 \text{ kX}; c = 7.50 \text{ kX}; c/a = 0.729}$$

$$\sin^2 \nu_{\text{ber.}} = 0.007441 (h^2 + k^2 + hk) + 0.010505 \cdot l^2$$

Die Remissionskurve (Abb. 12) zeigt, wie die von Präp. 29, 2 Stufen. Die folgenden Ausführungen gelten in gleicher Weise für die Verbindungen mit Si und für diese mit Ge. Nachdem sich das völlig gleichartige Verhalten herausgestellt hatte, wurden die Versuche nur in der Ge-Reihe fortgesetzt.

Zunächst lag die Vermutung nahe, daß eine der beiden Kanten der Remissionskurven von  $\text{Pb}_{10}\text{Si}_3\text{Se}_3\text{O}_{24}\text{F}_2$  und  $\text{Pb}_{10}\text{Ge}_3\text{Se}_3\text{O}_{24}\text{F}_2$  - Abb. 11 und 12 - auf unvollständige Reaktion zurückzuführen sein könnte. Die beiden Präparate 29 und 30 sollten daher noch einmal bei höherer Temperatur -  $2\frac{1}{2}$  Stunden bei  $1000^\circ$  bis  $1050^\circ$  - behandelt werden (im Pt-Tiegel). Die klaren Schmelzen wurden abgeschreckt und gepulvert - Präparate Nr. 29a und 30a. Die Remissionskurven hatten nur noch eine Kante bei  $410\text{ m}\mu$ , die in der Nähe der zweiten Stufe der ursprünglichen Kurven lag. Das Pulverdiagramm von 30a ergab, daß die Apatitstruktur zusammengebrochen ist. Die jetzige Struktur ist wesentlich linienärmer und einfacher (wahrscheinlich nicht mehr hexagonal). Sie hat Ähnlichkeit mit der des  $\text{La}_2\text{O}_3$ . Das Diagramm des Präp. 29a war völlig ohne Linien, das Präparat beim Abschrecken also glasig amorph erstarrt. Nochmaliges Schmelzen und anschließendes langsames Abkühlen erbrachte bei beiden Verbindungen einen sehr grobkristallinen Regulus (Präp. Nr. 29b und 30b). Unter dem Mikroskop konnten lange Nadeln und dickere Säulen festgestellt werden. Beide Pulverdiagramme stimmten bezüglich der Verteilung und Intensität der Interferenzen genau mit dem von 30a überein. Auch die Remissionskurven waren identisch mit den besprochenen von 29a und 30a (Abb. 11 und 12).

Die zweite Stufe der ursprünglichen Remissionskurven (Präparate Nr. 29 bzw. 30) muß also einem Produkt zugeordnet werden, das nicht mehr im normalen Apatitgitter kristallisiert. Sie deckt sich, wie gesagt, nahezu mit der Kante des Präparates 30b, dessen Pulverdiagramm einer ganz anderen Struktur entspricht. Die Debyeogramme der Präparate 29 und 30 zeigen aber noch Apatitstruktur. Somit muß

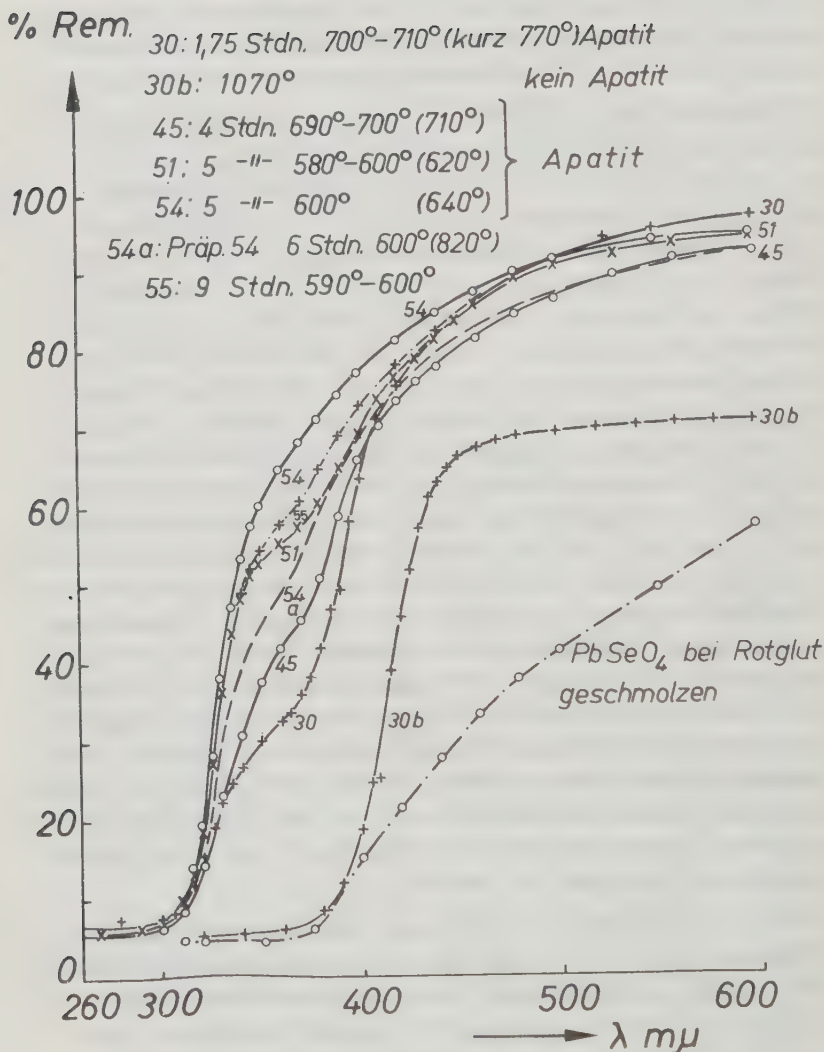
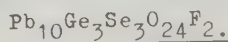


Abb. 12: Remissionskurven der Präp. 30, 30b, 45, 51, 54, 54a, 55 -



die 1. Stufe bei etwa 330 m/ $\mu$  vom gebildeten reinen Apatit-anteil stammen. Es galt nun durch Variation der Darstellungsbedingungen, diese Stufe anzuheben, d.h. den Apatitanteil zu vergrößern.

Zunächst sollte aber noch untersucht werden, ob aus der offensichtlich neuen Verbindung (Präp. 30b), die sich bei hoher Temperatur gebildet hatte, durch längeres Tempern bei niedrigerer Temperatur der Apatit zurückerhalten werden kann. Nach 6 $\frac{1}{2}$ -stündigem Erhitzen des Reaktionsproduktes auf 670° - 700° (Präp. 30c) war dessen Röntgendiagramm völlig unverändert geblieben. Es handelt sich also nicht um eine reversible Phasenumwandlung, sondern es muß eine irreversible Zersetzungsreaktion stattgefunden haben. Dies ist auch weiter nicht verwunderlich, wenn man die schon eingangs erwähnte Empfindlichkeit der Selenate berücksichtigt. Man darf annehmen, daß auch hier bei hoher Temperatur O<sub>2</sub> abgegeben wird und daß SeO<sub>4</sub><sup>---</sup> in SeO<sub>3</sub><sup>---</sup> übergeht. Bei längerem Schmelzen oberhalb 1000° ist dieser Übergang praktisch quantitativ, wie die eindeutigen Remissionskurven von 29b und 30b zeigen. Bei niedrigeren Temperaturen ist nur ein Teil des SeO<sub>4</sub><sup>---</sup> zu SeO<sub>3</sub><sup>---</sup> reduziert, das restliche SeO<sub>4</sub><sup>---</sup> hat zum Apatit reagiert.

Einen Beitrag zur Klärung der Remissionskurven sollte folgender Versuch darstellen: Es wurde PbSeO<sub>4</sub> im Pt-Tiegel bei Rotglut geschmolzen (etwa 30 Min.) und von dem gepulverten Produkt eine Remissionskurve aufgenommen. Der Anstieg der Kurve erfolgt langsam, vermutlich, weil die sehr aggressive Schmelze Pt löste und davon gelblich-grau gefärbt war. (Abb. 12). Die Kante bzw. der scharfe Beginn des Anstiegs fällt jedoch annähernd mit den Kanten der höheren Stufen der Apatite und genau mit den Kanten der Präparate Nr. 30a, 30b und 30c zusammen. Diese Tatsache spricht für die O<sub>2</sub>-Abgabe und den Übergang SeO<sub>4</sub><sup>---</sup>  $\longrightarrow$  SeO<sub>3</sub><sup>---</sup>; letzteres wird bei der Aufnahme der Remissionskurven als 2.Phase registriert.

Es ist also zu erwarten, daß man eine Vergrößerung des Apatitanteiles bzw. reinen Apatit nur dadurch erhalten kann, daß man bei niedrigerer Temperatur arbeitet. So gelang es tatsächlich, durch Präparation bei immer niedrigeren Temperaturen, die Kante bei 330 m $\mu$  immer weiter anzuheben (s. Remissionskurven Abb. 12). Glüht man bei zu niedriger Temperatur (500° bzw. 550°), so erhält man Remissionskurven mit 3 Stufen - Abb. 13, Präparate Nr. 52, 52a, 53 -, von denen die erste auf gebildeten Apatit, die zweite wahrscheinlich auf ein Zwischenprodukt der Reaktion und die dritte auf unumgesetztes PbO zurückzuführen sein dürfte. Dieses Kurvenbild ist auch durch sehr langes Tempern nicht wesentlich zu ändern. So wurde Präparat 52a insgesamt 24 Stunden bei 700° behandelt. Die Pulverdiagramme dieser Verbindungen beweisen übereinstimmend mit den Remissionskurven, daß die erhaltenen Substanzen mehrphasig sind.

Aus den bisherigen Versuchen geht nicht hervor, wie die mittlere Stufe der Remissionskurven dieser unterhalb 600° präparierten Verbindungen entstehen könnte. Um eine Deutung zu finden, wurde aus PbO und GeO<sub>2</sub> bei den Präparationsbedingungen der Apatite - 2stündiges Glühen bei 600° - PbGeO<sub>3</sub> dargestellt. Tatsächlich fällt dessen Kante - siehe Abb. 13 - mit denen der fraglichen mittleren Stufen zusammen. Daraus geht wohl hervor, daß sich aus dem Substanzgemisch der Einwage zuerst intermediär PbGeO<sub>3</sub> bildet, das bei zu niedriger Temperatur als solches erhalten bleibt bzw. nur zu einem geringen Teil mit dem PbSeO<sub>4</sub> und PbF<sub>2</sub> zum Apatit weiterreagiert. Bei höherer Temperatur, die aber noch so niedrig sein muß, daß keine Zersetzung des Selenats eintritt, geht die Reaktion zum Apatit weiter.

Die gelbe Farbe dieser Verbindungen deutet auf vorhandenes PbO hin. Der Anstieg der Remissionskurve vom PbO deckt sich in der Tat mit der 3. Stufe der besprochenen Kurven (Abb. 13).

% Rem.

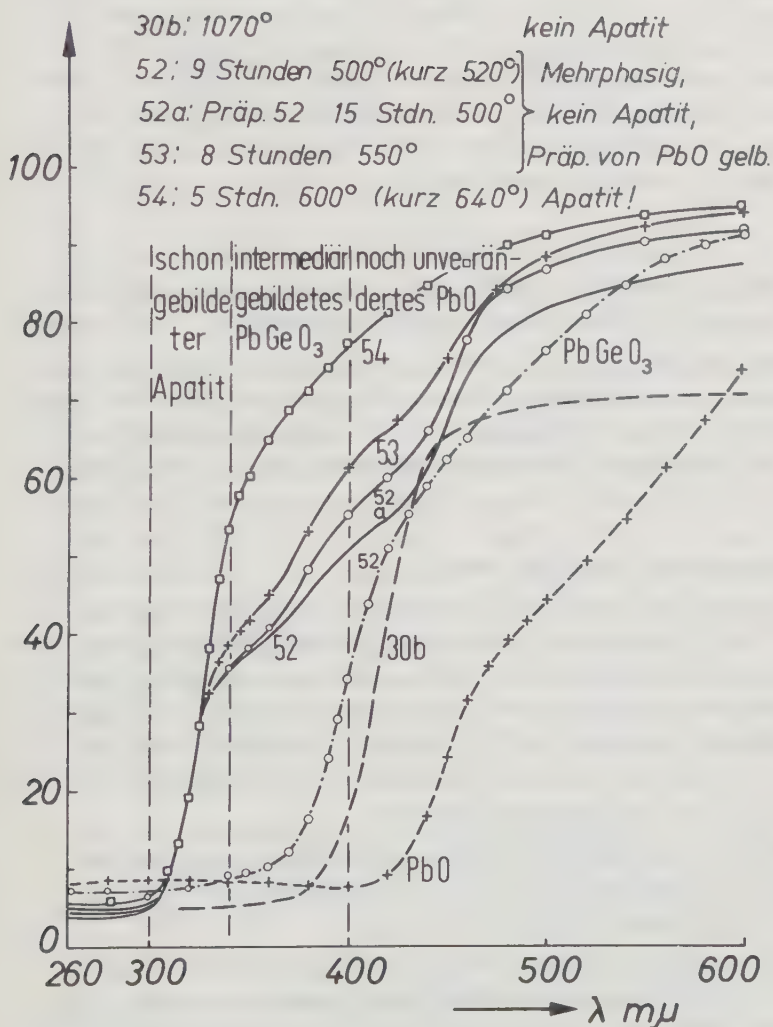
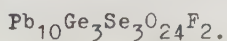


Abb. 13: Remissionskurven der Präp. 30b, 52, 52a, 53 und PbO -



Als Optimum der Darstellung ist wohl ein 5stündiges Glühen bei  $600^{\circ}$  -  $620^{\circ}$  anzusehen (Präp.Nr. 54). Die Remissionskurve - Abb. 12 - verläuft dann ohne deutliche 2.Kante. Sie ist nur im obersten Teil etwas abgeflacht. Das Debyeogramm dieser nach dem Kurvenbild reinsten Verbindung wurde ausgewertet. Das Diagramm ist allerdings sehr schlecht auszumessen, seine Linien sind unscharf und verwaschen. Eine Berechnung der Gitterkonstanten aus den sicheren Linien ergibt folgende Werte:

$$a = 10.29 \text{ kX}; c = 7.55 \text{ kX}; c/a = 0.734$$

Das Achsenverhältnis liegt sogar erheblich günstiger als bei Präp.Nr. 30. Die Werte stimmen gut überein.

Längeres Tempern bei  $600^{\circ}$  hat wiederum das Auftreten der Stufe des Zersetzungsproduktes zur Folge: Präparate Nr. 54a und 55, letzteres 9 Stunden. Nach kürzerer Behandlung bei  $600^{\circ}$  ( $2\frac{1}{2}$  Stunden) ist das Endprodukt noch gelblich (Präp. Nr. 58), die Remissionskurve zeigt unumgesetztes  $\text{PbO}$  an.

Zusammenfassend kann man sagen:

Das Optimum der Darstellung von  $\text{Pb}_{10}\text{Ge}_3\text{Se}_3\text{O}_{24}\text{F}_2$  liegt bei  $600^{\circ}$  -  $620^{\circ}$  (5 Stunden). Bei tieferer Temperatur ist die Umsetzung unvollkommen, die Präparate sind mehrphasig und von  $\text{PbO}$  gelb gefärbt. Mit zunehmender Temperatur ist ein zunehmender Übergang  $\text{SeO}_4^{--} \longrightarrow \text{SeO}_3^{--}$  festzustellen, was sich in einer Erhöhung der zweiten Stufe der Remissionskurve auf Kosten der ersten andeutet.

Bis zu einem gewissen Grade kann man also aus dem Verhältnis der Stufenhöhen auf das Mengenverhältnis der verschiedenen Phasen schließen.

Auch hier soll dieser Befund durch quantitative Bestimmung des  $\text{SeO}_4^{--}$  neben gebildetem  $\text{SeO}_3^{--}$  bewiesen werden. Die Methode wurde im vorhergehenden Abschnitt genau beschrieben.

Ergebnis der chemischen Analysen:

Theoretischer  $\text{SeO}_4^{--}$ -Gehalt der Präparate: 14.54 %

Gefunden:

|                   |                            |
|-------------------|----------------------------|
| Präparat Nr. 54:  | 12.9 % $\text{SeO}_4^{--}$ |
| Präparat Nr. 51:  | 12.1 % "                   |
| Präparat Nr. 45:  | 7.4 % "                    |
| Präparat Nr. 30b: | 1.3 % "                    |

Fluorid: Qualitativ mit Zirkon-Alizarin-Papier: Positiv!

In Abb 14 sind wiederum zu den Remissionskurven die analytisch ermittelten  $\text{SeO}_4^{--}$ -Werte und die Glühtemperaturen geschrieben. Der Zusammenhang ist deutlich zu erkennen.

Im Röntgendiagramm dagegen scheinen sich sogar relativ große Mengen der anderen Phase nicht bemerkbar zu machen, da ja Präparate 29 und 30 noch Apatitgitter zeigen. Darauf soll aber im letzten Abschnitt der Arbeit noch einmal eingegangen werden.

Zum Schluß sei noch auf einen zunächst unerwarteten und überraschenden Effekt hingewiesen: Vergleicht man nämlich die Gitterkonstanten der Apatite mit Chromat und Si bzw. Ge mit den entsprechenden, die Selenat und Si bzw. Ge enthalten, so stellt man fest, daß sowohl die Werte für a, als auch die für c bei den Selenatverbindungen größer sind als bei den Chromatverbindungen, trotzdem der Ionenradius des  $\text{Cr}^{6+}$  größer ist als der des  $\text{Se}^{6+}$ .

Tab. 18: Gegenüberstellung der Gitterkonstanten entsprechender Chromat- und Selenat-Apatite:

|        | $\text{Pb}_{10}\text{Si}_3\text{X}_3\text{O}_{24}\text{F}_2$ |        | $\text{Pb}_{10}\text{Ge}_3\text{X}_3\text{O}_{24}\text{F}_2$ |        |
|--------|--------------------------------------------------------------|--------|--------------------------------------------------------------|--------|
|        | a [kX]                                                       | c [kX] | a [kX]                                                       | c [kX] |
| X = Cr | 10.10                                                        | 7.43   | 10.23                                                        | 7.47   |
| X = Se | 10.13                                                        | 7.46   | 10.29                                                        | 7.53*  |

\* Mittelwert aus Präp.Nr. 30 und Nr. 54

% Rem.

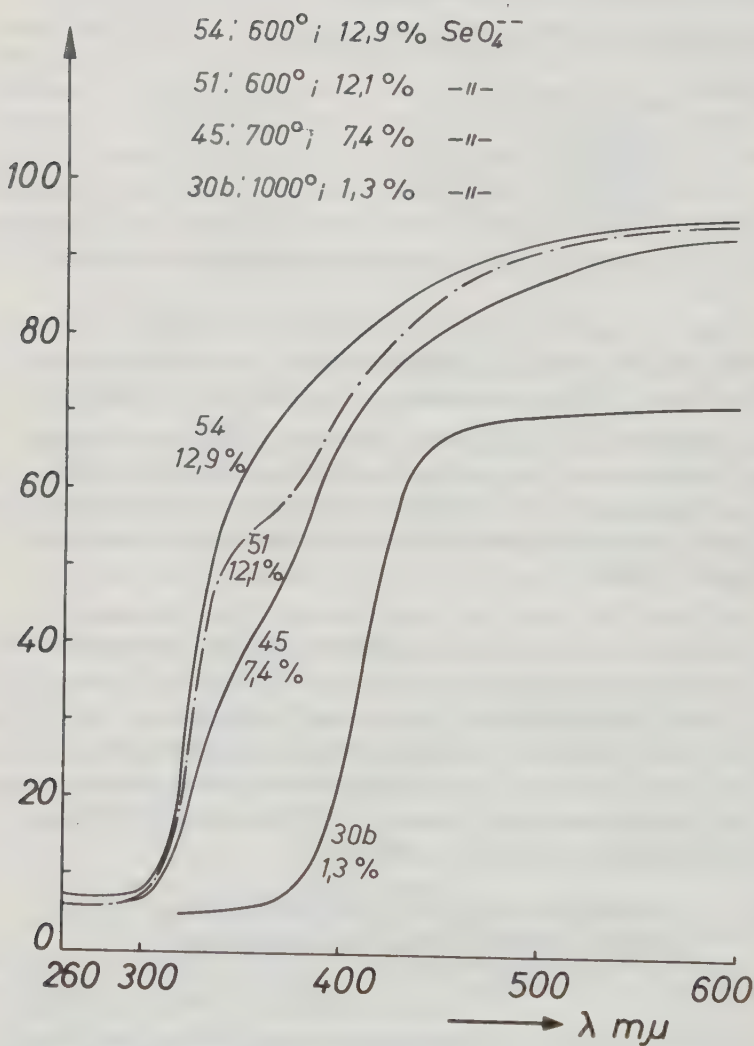
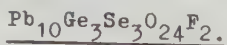


Abb. 14: Rem.-Kurven und  $\text{SeO}_4^{--}$ - Gehalte



|              |                  |   |      |
|--------------|------------------|---|------|
| Ionenradien: | $\text{Cr}^{6+}$ | : | 0.43 |
|              | $\text{Se}^{6+}$ | : | 0.35 |

Man kann sich diese Erscheinung wohl nur so erklären, daß die Dimensionen der Elementarzelle der Apatite nicht nur von den Größen der sie aufbauenden Ionen abhängen, sondern auch in hervorragendem Maße durch deren Polarisationswirkung bestimmt werden. Infolge der verschiedenen Elektronenverteilung des Hauptgruppenelementes Selen und des Nebengruppenelementes Chrom ist es sicher, daß diese Polarisationswirkung der beiden Ionen verschieden groß ist.

Anschließend wird noch ein Apatit beschrieben, dessen Darstellung versucht wurde, um die Mischbarkeit verschiedener Kationen erster Art zu prüfen: Es wurden alle 6 Kationen 1. Art der Elementarzelle des Apatits durch verschiedene Ionen, und zwar durch zwei 4-wertige ( $\text{Si}^{4+}$  und  $\text{Ge}^{4+}$ ), zwei 5-wertige ( $\text{P}^{5+}$  und  $\text{V}^{5+}$ ) und zwei 6-wertige ( $\text{Cr}^{6+}$  und  $\text{Se}^{6+}$ ) substituiert. Die Verbindung kristallisiert eindeutig im Apatitgitter. Sie ist bezeichnend für die große Beständigkeit der Apatitstruktur.

Präp. Nr. 38:  $\text{Pb}_{10}\text{SiGePVCrSeO}_{24}\text{F}_2$

Tab. 19: Auswertung

| Lfd.<br>Nr. | A <sub>mm</sub> | d <sub>gef.</sub> | d <sub>Tab.</sub> | $\Delta d$ | J <sub>gef.</sub> | J <sub>Tab.</sub> | (h k l)        | $\sin^2 \chi_{\text{gef.}}$ | $\sin^2 \chi_{\text{ber.}}$ |
|-------------|-----------------|-------------------|-------------------|------------|-------------------|-------------------|----------------|-----------------------------|-----------------------------|
| 1           | 20.7            | 4.40              | -                 | -          | ss                | -                 | -              | 0.0305                      | -                           |
| 2           | 21.8            | 4.18              | -                 | -          | s                 | -                 | (111)          | 0.0338                      | 0.03357                     |
| 3           | 24.7            | 3.68              | 3.43              | 0.25       | ss                | 2                 | (002)          | 0.04355                     | 0.04270                     |
| 4           | 27.4            | 3.31              | 3.06              | 0.25       | m                 | 3                 | (120)(210)     | 0.0537                      | 0.05342                     |
| 5           | 30.3            | 3.00              | 2.77              | 0.23       | sst               | 10                | (112)          | 0.0657                      | 0.06560                     |
| 6           | 30.7            | 2.96              | 2.70              | 0.26       | st                | 6                 | (300)          | 0.06745                     | 0.06869                     |
| 7           | 39.3            | 2.32              | 2.14              | 0.18       | ss                | 1                 | (131)(311)     | 0.10975                     | 0.10989                     |
| 8           | 41.2            | 2.22              | 2.06              | 0.16       | s                 | 1                 | (113)<br>(400) | 0.1204                      | 0.11897<br>0.12211          |
| 9           | 43.7            | 2.09              | 1.94              | 0.15       | st                | 3                 | (222)          | 0.1349                      | 0.13428                     |
| 10          | 44.8            | 2.05              | 1.88              | 0.17       | m                 | 1                 | (132)(312)     | 0.1415                      | 0.14192                     |
| 11          | 46.0            | 1.99              | 1.84              | 0.15       | m                 | 6                 | (123)(213)     | 0.1489                      | 0.14950                     |
| 12          | 47.3            | 1.94              | 1.79              | 0.15       | s                 | 3                 | (231)(321)     | 0.1571                      | 0.15570                     |
| 13          | 48.6            | 1.89              | 1.75              | 0.14       | m                 | 3                 | (402)          | 0.1654                      | 0.10481                     |
| 14          | 49.7            | 1.85              | 1.72              | 0.13       | s                 | 3                 | (004)          | 0.17265                     | 0.17080                     |
| 15          | 53.7            | 1.72              | -                 | -          | ss                | -                 | (501)          | 0.1998                      | 0.20150                     |
| 16          | 55.6            | 1.66              | 1.53              | 0.13       | s                 | 0.5               | (240)(420)     | 0.2132                      | 0.21370                     |
| 17          | 57.0            | 1.63              | 1.50              | 0.13       | s                 | 1                 | (124)(214)     | 0.2233                      | 0.22422                     |
| 18          | 59.2            | 1.57              | 1.45              | 0.12       | st                | 1                 | (304)          | 0.2395                      | 0.23949                     |
| 19          | 60.2            | 1.55              | 1.42              | 0.13       | st                | 1                 | (151)(511)     | 0.2470                      | 0.24727                     |

$$a = 10.16 \text{ kX}; c = 7.44 \text{ kX}; c/a = 0.732$$

$$\sin^2 \chi_{\text{ber.}} = 0.007632 (h^2 + k^2 + hk) + 0.010675 \cdot l^2$$

### 3. Verbindungen mit $\text{MoO}_3$ und $\text{WO}_3$

#### Reaktionsgleichungen:



Hier scheinen die Verhältnisse ganz ähnlich zu sein wie im vorhergehenden Kapitel über die Ge-Se-Verbindungen. Die ersten Präparate Nr. 41 und Nr. 42 wurden je 4 Stunden bei  $1000^\circ - 1070^\circ$  geglüht. Die Ausgangsmischungen waren dabei geschmolzen und die Endprodukte nach dem Pulvern gelblich gefärbt. Nach den Erfahrungen in der Selenreihe wurde nochmals je ein Präparat mit Mo und W dargestellt, diesmal aber bloß 7 Stunden bei  $700^\circ$  getempert (Präparate Nr. 46 und Nr. 47). Von allen 4 Präparaten wurden Röntgendiagramme aufgenommen.

Beim Vergleich dieser Diagramme kann man folgendes feststellen:

- 1.) Die Diagramme der Präparate 41 und 46 ( $\text{Pb}_{10}\text{Ge}_3\text{Mo}_3\text{O}_{24}\text{F}_2$ ) sind einander sehr ähnlich.
- 2.) Die Diagramme der verschieden stark geglühten Präparate 42 und 47 ( $\text{Pb}_{10}\text{Ge}_3\text{W}_3\text{O}_{24}\text{F}_2$ ) unterscheiden sich sehr wesentlich voneinander.
- 3.) Die Diagramme der bei  $700^\circ$  geglühten Präparate 46 und 47 (mit Mo und W) sind praktisch identisch.

Aus dieser Gegenüberstellung der Debyeogramme glauben wir, folgende Schlüsse ziehen zu dürfen:

- 1.) Wie beim  $\text{SeO}_4^{--}$  erfolgt auch beim  $\text{MoO}_3$  und  $\text{WO}_3$  bei höherer Glühtemperatur Zersetzung unter  $\text{O}_2$ -Abgabe.
- 2.) Diese  $\text{O}_2$ -Abgabe scheint beim  $\text{WO}_3$  stärker zu sein als beim  $\text{MoO}_3$ .
- 3.) Beim Glühen bei  $700^\circ$  ist die  $\text{O}_2$ -Abgabe bei beiden Verbindungen noch unwesentlich. Es hat sich in beiden Fällen die gleiche Struktur ausgebildet.

Vergleicht man nun diese beiden Aufnahmen der Präp. 46 und 47 mit einer Apatitaufnahme, so ist unzweifelhaft eine große Ähnlichkeit vorhanden.

Die Debyeogramme 41 und 46 wurden auch ausgemessen und die nach der bisherigen Methode berechneten  $\sin^2 \theta$ -Werte mit den aus den ausgemessenen Interferenzen ermittelten verglichen. Es ist auf diese Weise nicht möglich, eine eindeutige Aussage zu erhalten, da keine befriedigende Übereinstimmung festzustellen ist. Immerhin glauben wir aber annehmen zu dürfen, daß den Präparaten Nr. 46 und 47 -  $\text{Pb}_{10}\text{Ge}_3\text{Mo}_3\text{O}_{24}\text{F}_2$  und  $\text{Pb}_{10}\text{Ge}_3\text{W}_3\text{O}_{24}\text{F}_2$  - ein apatitartiges Gitter zuzuordnen sein könnte. Um diesen Sachverhalt eindeutig klären zu können, müßten Einkristalle hergestellt werden. Diese sind indessen sicher schwer zu erhalten, da ja wegen des leichten Wertigkeitswechsels nicht geschmolzen werden darf. Ganz im Einklang mit den Pulveraufnahmen zeigen auch die Remissionskurven der Präparate 41/46 und 42/47 (Abb. 15 und 16), daß das Glühen bei  $1000^\circ$  bei der W-Verbindung eine stärkere Veränderung hervorruft, als bei dem Mo-haltigen Präparat. Dort wurde die Remissionskante durch stärkeres Glühen zu größeren Wellenlängen verschoben, während sich bei der Mo-Verbindung die beiden Kurven im unteren Teil völlig decken. Erst in der oberen Hälfte weicht die Kurve des höher geglühten Produktes zu etwas größeren  $\lambda$ -Werten hin ab, woraus man auf größere "Verunreinigungen" in Form des sauerstoffärmeren Oxyds schließen kann. Nur beim W-haltigen Produkt entstehen also bei  $700^\circ$  und bei  $1000^\circ$  zwei verschiedene Verbindungen mit verschiedener Kristallstruktur.

Versuche, ausgehend vom  $\text{MoO}_3$  durch hohes Glühen zu einer Verbindung  $\text{Pb}_{10}\text{Mo}_6\text{O}_{24}\text{F}_2$  mit 5-wertigem Molybdän und Apatit-Gitter zu gelangen, sind gescheitert. Die Pulveraufnahme deutet auf eine ganz andere Struktur hin (Präp.Nr. 64/II).

% Rem.

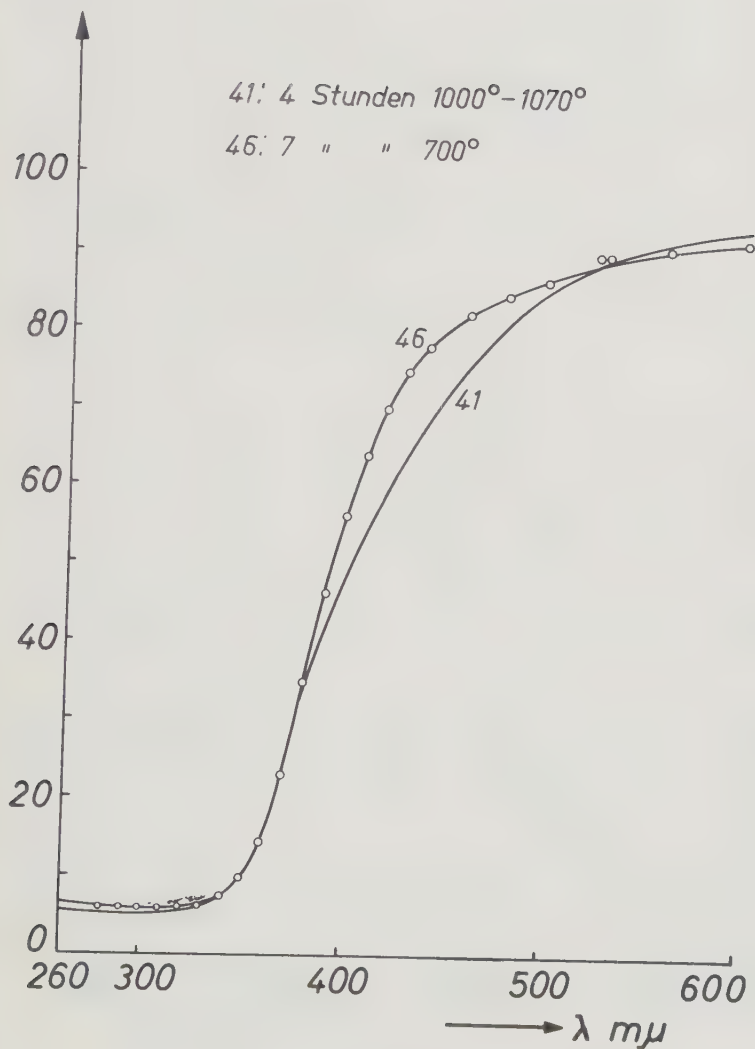
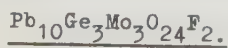


Abb. 15: Remissionskurven der Präp. 41 und 46 -



% Rem.

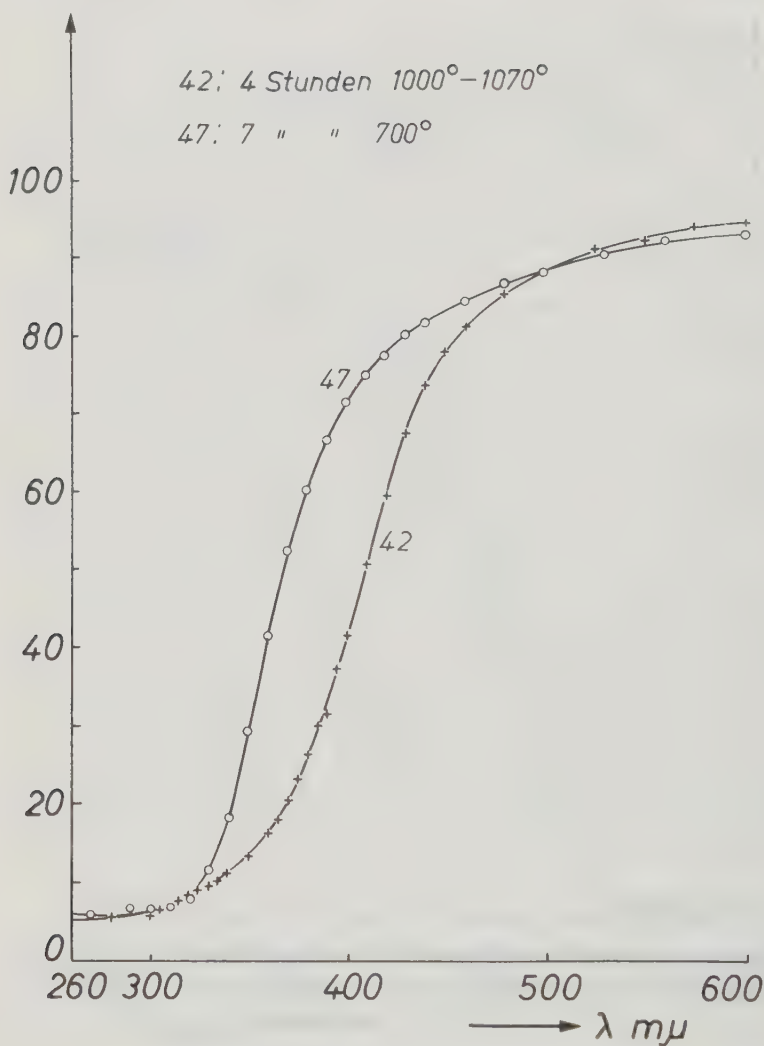
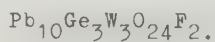


Abb. 16: Remissionskurven der Präp. 42 und 47 -



#### 4. Verbindungen mit $\text{TiO}_2$

Da schon bei  $\text{Mo}^{6+}$  und  $\text{W}^{6+}$  (Ionenradien:  $\text{Mo}^{6+}$ :  $R = 0.61$ ;  $\text{W}^{6+}$ :  $R = 0.60$ ) keine eindeutigen Verhältnisse mehr geschaffen werden konnten, war es von vornherein zweifelhaft, ob der Einbau von  $\text{Ti}^{4+}$  ( $R = 0.65$ ) in das Apatitgitter gelingen würde. Tatsächlich sind auch alle Versuche, Titan enthaltende Apatite zu präparieren, erfolglos geblieben. Wertigkeitsausgleich sollte dabei, wie man aus der Tabelle Nr. 2 - "Dargestellte Präparate" - sehen kann, durch  $\text{Cr}^{6+}$  (Präp. 32, 49),  $\text{Se}^{6+}$  (Präp. 31, 31a),  $\text{Mo}^{6+}$  (Präp. 39, 33, 50, 34) und  $\text{W}^{6+}$  (Präp. 40, 36, 37) erzielt werden. Die Debye-Scherrer-Diagramme all dieser Präparate haben mit der Apatitaufnahme keine Ähnlichkeit.

Für die bisher angeführten Ti-Verbindungen wurde Rutil als Ausgangsprodukt eingesetzt. Auch die Verwendung von Anatas statt Rutil - es schien denkbar, daß sich infolge der erhöhten Reaktionsfähigkeit beim Umwandlungspunkt  $\text{Anatas} \longrightarrow \text{Rutil}$  ( $800^\circ - 900^\circ$ ) ein Apatit bilden könnte - brachte keinen Erfolg. Man darf wohl schließen, daß Titan in seinen Verbindungen nur mit der Koordinationszahl 6 existenzfähig ist, während es keine Tetraeder mit Sauerstoff zu bilden vermag.

Die Remissionskurven der Ti-Präparate ergeben für diese zum Teil Einphasigkeit, zum anderen Teil sind sie infolge ihres langsamen Anstiegs und unregelmäßigen Verlaufs unklar, so daß auch durch sie der oben geschilderte Eindruck nur bestätigt wird.

Hier dürfte also die Grenze der Ionenradien für den Phosphor-Ersatz im Apatitgitter liegen.

## D. Zusammenfassung der Ergebnisse und Folgerungen

- .) Der Einbau von Chrom in das Apatitgitter ist möglich. Wertigkeitsausgleich kann dabei sowohl durch einwertige Metallionen (an Stelle von  $\text{Pb}^{++}$ ), als auch durch 4-wertige Ionen 1. Art ( $\text{Si}^{4+}$  bzw.  $\text{Ge}^{4+}$ ) erreicht werden. Die angestellten Versuchsreihen deuten auf vollständige Mischbarkeit hin. Röntgendiagramme und Remissionskurven sprechen für Einphasigkeit der Verbindungen. Zu hohes Glühen ist unnötig, ja wahrscheinlich schädlich, da - besonders bei Präparaten, die noch Phosphor enthalten - durch geringe Reduktion des Chromates Verfärbung eintritt. Die errechneten Gitterkonstanten steigen mit zunehmendem Chromgehalt linear an. Die Präparate sind gelb bis dunkelrotbraun gefärbt.
- 2.) Substitution des  $\text{P}^{5+}$  durch  $\text{Se}^{6+}$  macht größere Schwierigkeiten, da bei der erforderlichen Reaktionstemperatur zum Teil schon Zersetzung unter  $\text{O}_2$ -Abgabe ( $\text{SeO}_4^{--} \longrightarrow \text{SeO}_3^{--}$ ) auftritt. Durch Kombination von Pulverdiagrammen und Remissionskurven wurden beim  $\text{Pb}_{10}\text{Ge}_3\text{Se}_3\text{O}_{24}\text{F}_2$  die optimalen Darstellungsbedingungen ermittelt. Sie liegen bei 5stündigem Glühen bei  $600^\circ$ . Glühen bei höherer Temperatur, aber auch längeres Glühen bei  $600^\circ$  führt zu Sauerstoffabgabe. Dieses Verhalten konnte auch durch quantitative Bestimmung von  $\text{SeO}_4^{--}$  neben  $\text{SeO}_3^{--}$  bewiesen werden. Noch komplizierter liegen die Verhältnisse beim  $\text{Na}_6\text{Pb}_4\text{Se}_6\text{O}_{24}\text{F}_2$ . Sicher ist dafür der erheblich höhere  $\text{SeO}_4^{--}$ -Gehalt im erwünschten Endprodukt (46.05 % statt 14.54 % im  $\text{Pb}_{10}\text{Ge}_3\text{Se}_3\text{O}_{24}\text{F}_2$ ) verantwortlich, wodurch die durch den Übergang  $\text{SeO}_4^{--} \longrightarrow \text{SeO}_3^{--}$  hervorgerufene Störung für die Gesamtverbindung relativ viel stärker ins Gewicht fällt. Es ist daher nicht gelungen, reinen Na-Pb-Selenatapatit zu erhalten. Auch Präparation in  $\text{O}_2$ -Atmosphäre führte nicht zum Ziel.

Auffallend ist die Tatsache, daß die Pulverdiagramme der Verbindungen  $\text{Pb}_{10}\text{Ge}_3\text{Se}_3\text{O}_{24}\text{F}_2$  und  $\text{Pb}_{10}\text{Si}_3\text{Se}_3\text{O}_{24}\text{F}_2$  noch Apatitstruktur anzeigen, während die Remissionskurven schon 2 deutlich ausgeprägte Stufen besitzen und auch die Analysen erheblichen  $\text{SeO}_4^{--}$ -Unterschuß deutlich machen. Dieser Sachverhalt wird verständlich, wenn man annimmt, daß beim Glühen bei immer höheren Temperaturen infolge des geschilderten Überganges  $\text{SeO}_4^{--} \longrightarrow \text{SeO}_3^{--}$  in zunehmender Menge ein Apatitgitter mit Sauerstofflücken gebildet wird, dessen Remissionskante nach längeren Wellen verschoben ist. Es liegt somit ein Gemisch eines normalen und eines deformierten Apatits vor, damit eigentlich auch Zweiphasigkeit, wobei der reinen Apatitphase die untere Stufe, der gestörten die obere Stufe der Remissionskurve entspricht. Unterzieht man auf Grund dieser Folgerung die Abb. 12 einer näheren Betrachtung, so stellt man tatsächlich fest, daß die Kanten der oberen Stufen, die also dem gestörten Apatitgitter zukommen müßten, nicht, wie ursprünglich bei der Besprechung der Selenat-Verbindungen angenommen, mit der Kante des Präparates 30b, bei dem die Zersetzung des Selenates soweit fortgeschritten ist, daß kein Apatit mehr vorliegt, zusammenfallen, sondern wenig nach kleineren  $\lambda$ -Werten hin verschoben sind. Da ja die Remission einer Substanz in charakteristischer Weise vom Gitter abhängt, geht daraus hervor, daß jenes Gitter, das für die besagten oberen Kanten verantwortlich ist, und das Gitter des Präparates 30b nicht identisch sind. So wird es auch erklärlich, daß die Pulverdiagramme der Substanzen mit 2 Remissionskanten für diese trotzdem Apatitgitter anzeigen.

- 3.) Bei Verbindungen mit Mo und W statt P (Wertigkeitsausgleich durch gleichzeitigen Einbau 4-wertiger Ionen) läßt sich die Apatitstruktur mit den in dieser Arbeit verwendeten Methoden nicht eindeutig beweisen. Es wird aber vermutet, daß ein apatitartiges Gitter vorliegt.

- 4.) Titan läßt sich nicht mehr einbauen, ohne daß die Apatitstruktur zusammenbricht. Das  $\text{Ti}^{4+}$ -Ion ist offenbar schon zu groß, seine Koordinationszahl  $K_z = 6$ .  
Damit glauben wir, die Grenze der Ionenradien für das Apatitgitter, die abzutasten ein Ziel dieser Arbeit sein sollte, gefunden zu haben.

### E. Literatur

- 1) Trömel G., Z.phys.Chem., Abt.A 158 (1932) 422.
- 2) McConnell D., Amer.Mineralogist 22 (1937) 977.
- 3) Hägele G., F.Machatschki, Naturwiss. 27 (1939) 132.
- 4) McConnell D., Amer.Mineralogist 23 (1938) 1.
- 5) Trömel G., W.Eitel, Z.Kristallogr. 109 (1957) 231.
- 6) Strunz H., Naturwiss. 45 (1958) 127.
- 7) Klement R., P.Dihn, Naturwiss. 29 (1941) 301.
- 8) Dihn P., Dissertation, Frankfurt a.M. 1941.
- 9) Klement R., Naturwiss. 27 (1939) 568.
- 10) Klement R., Z.anorg.allgem.Chem. 242 (1939) 215.
- 11) Klement R., F.Zureda, Z.anorg.allgem.Chem. 245 (1940) 229.
- 12) Klement R., Z.anorg.allgem.Chem. 228 (1936) 232.
- 13) Klement R., Z.anorg.allgem.Chem. 237 (1938) 161.
- 14) Klement R., P.Dihn, Z.anorg.allgem.Chem. 240 (1938) 31, 40.
- 15) Wondratschek H., L.Merker, Naturwiss. 43 (1956) 494.
- 16) Merker L., H.Wondratschek, Z.f.Kristallogr. 109 (1957) 110.
- 17) Rothschild S., D.B.P. 809832 v. 23.12.1948.
- 18) Moore R.E., W.Eitel, Naturwiss. 44 (1957) 259.
- 19) Romo L.A., Journ.of the Am.Chem.Soc. 76c (1954) 3924.
- 20) Schleede A., W.Schmidt, H.Kindt, Z.f.Elektrochem. 38 (1932) 633.
- 21) Trömel G., Z.anorg.Chem. 241 (1939) 107.
- 22) Paetsch H.H., A.Dietzel, Glastechn.Ber. 29 (1956) 345.
- 23) Dietzel A., Glastechn.Ber. 22 (1948) 41; 22 (1948) 81; 22 (1949) 212.
- 24) Naráy-Szabó St., Z.f.Kristallogr. 75 (1930) 387.
- 25) Mehmel M., Z.f.Kristallogr. 75 (1930) 323.
- 26) Mehmel M., Z.phys.Chem.B 15 (1931) 223.
- 27) Franck H.H., M.A.Bredig, E.Kanert, Z.anorg.allgem.Chem. 237 (1938) 69.
- 28) Johnson P.D., F.J.Studer, J.opt.Soc.Am. 40 (1950) 121.
- 29) Kortüm G. u. P.Haug, Z.Naturforschg. 8a (1953) 372.
- 30) "Röntgenkartei zur Bestimmung von Ton- und Sediment-mineralien" von Heinz Urban-Münster.  
Verlag: Guntar Teller-Nottuln, Kettwig-Ruhr (1954).
- 31) Oscherowitsch, R.J.: Betriebslab. 7 (1938) 934.



## Lebenslauf

Ich wurde am 22.4.1922 in Unterzettelisch bei Marienbad, Sudetenland, geboren. Meine Eltern sind der Bundesbahnamtman a.D. Karl Pascher und Marie Pascher, geb. Frötschl. Von 1928 bis 1941 besuchte ich die Volksschule in Hohenzettelisch und das Deutsche Staatsrealgymnasium, später Oberschule, in Plan.

Am 10.März 1941 erhielt ich meine Einberufung zum R.A.D. und am 1.5.1941 zur Wehrmacht. Von September 1941 bis Herbst 1942 war ich an der Front in Südrußland. Von dort kam ich zur Waffenschule (Panzertruppendschule) und danach als Leutnant d.Res. wiederum an die südrussische Front, wo ich am 10. Okt. 1943 durch einen Kopfschuß schwer verwundet wurde (Verlust des linken und schwere Beschädigung des rechten Auges). Nach Kriegsschluß wurde ich - inzwischen zum Oberleutnant d.Res. befördert - nach kurzer Kriegsgefangenschaft von der Wehrmacht entlassen.

Im Frühjahr 1946 begann ich mein Chemiestudium an der Universität München, setzte dieses dann in Heidelberg fort, wo ich die Diplomchemiker-Vorprüfung ablegte, und schloß es an der Universität München ab (Diplomchemiker-Hauptprüfung im Februar 1955). Meine Diplomarbeit machte ich im Physikalisch-chemischen Institut der Universität München bei Herrn Prof.Dr.Dr.h.c. G.-M. Schwab.

Nach deren Abschluß wurde ich als Diplomchemiker am 1.Juli 1956 bei der OSRAM-Studiengesellschaft Augsburg angestellt. Hier bot sich dann auch die Gelegenheit, die vorliegende Arbeit anzufertigen.

Friedrich Pascher









